

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 195 34 082 A 1

⑥ Int. Cl.<sup>8</sup>:  
H 01 L 21/314  
H 01 L 21/8242  
H 01 G 4/12  
C 07 C 49/12  
C 07 C 45/77

⑳ Aktenzeichen: 195 34 082.5  
㉔ Anmeldetag: 14. 9. 95  
㉕ Offenlegungstag: 21. 3. 96

DE 195 34 082 A 1

⑳ Unionspriorität: ㉔ ㉕ ㉖  
16.09.94 JP 6-221446 09.03.95 JP 7-050104

㉗ Anmelder:  
Kabushiki Kaisha Toshiba, Kawasaki, Kanagawa, JP

㉘ Vertreter:  
Hoffmann, Eitle & Partner Patent- und  
Rechtsanwälte, 81925 München

㉙ Erfinder:  
Eguchi, Kazuhiro, Yokohama, JP; Kiyotoshi,  
Masahiro, Sagami-hara, Kanagawa, JP; Imai, Kitaro,  
Kawasaki, JP

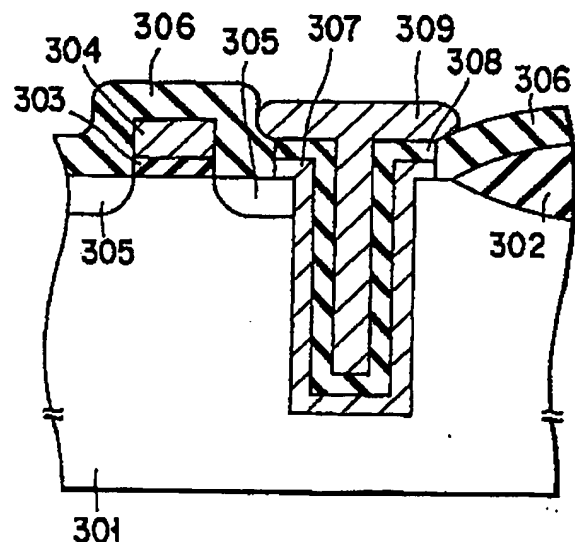
Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑥4 Verfahren zur Herstellung einer Halbleitereinrichtung

⑥7 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Halbleitereinrichtung, umfassend den Schritt einer Bildung eines dielektrischen Dünnsfilms (308) auf einer Halbleiterschicht (301), wobei der dielektrische Dünnsfilm (308) aus einer Verbindung hergestellt ist, die durch die nachstehend angegebene allgemeine Formel (1) dargestellt ist:

$ABO_3$

wobei "A" wenigstens ein Element ist, welches aus der Gruppe gewählt ist, die aus Ca, Ba, Sr, Pb und La besteht, und "B" wenigstens ein Element ist, welches aus der Gruppe gewählt ist, die aus Zr und Ti besteht, wobei der dielektrische Dünnsfilm durch eine chemische Aufdampfung bei einem Druck von 400 Torr oder weniger und bei einer Temperatur von 1000°C oder weniger gebildet wird, unter Verwendung eines Rohmaterialgases, welches eine  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindung des Elementes (A), eine  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindung des Elementes (B) und ein Oxidationsmittel enthält.



DE 195 34 082 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Halbleitereinrichtung, beispielsweise einem DRAM, umfassend einen Kondensator, insbesondere ein Verfahren zum Bilden eines Kondensator-Isolationsfilms (Ansammlungsfilm für elektrische Ladung) der in einer derartigen Halbleitereinrichtung enthalten ist.

Ein Kondensator ist ein wichtiges Element, welches in einer integrierten Halbleiterschaltung enthalten ist. Beispielsweise werden ein Transistor und ein Kondensator kombiniert in einem Speicher mit dynamischen wahlfreiem Zugriff (DRAM), der eine Art einer Halbleiterspeichereinrichtung ist, verwendet, um so ein Einschreiben und Auslesen von Daten durchzuführen. Ein Kondensator wird auch weitläufig als ein Element zum Ansammeln von elektrischen Ladungen in anderen integrierten Halbleiterschaltungen verwendet.

Ein in einer integrierten Halbleiterschaltung enthaltener Kondensator umfaßt eine untere Elektrode, die durch ein Halbleitersubstrat oder einen auf dem Substrat gebildeten Leiter bereitgestellt wird, einen Kondensatorisolationsfilm, der auf die untere Elektrode laminiert ist und eine obere Elektrode, die auf den Isolationsfilm laminiert ist. Es war übliche Praxis in der Vergangenheit, ein Siliziumoxid ( $\text{SiO}_2$ ) oder Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) zum Bilden des Kondensatorisolationsfilms zu verwenden, der in einem Kondensator enthalten ist, der in einer integrierten Schaltung verwendet wird.

Mit dem schnellen heutigen Fortschritt bei der Integrationsdichte der Halbleitereinrichtung und bei der Speicherkapazität der Speichereinrichtung, ist es erforderlich, einen Kondensator mit einer großen Kapazität herzustellen, d. h. einer großen Ansammlungskapazität von elektrischen Ladungen in einem kleinen planaren Bereich. Ein erster Ansatz zur Erfüllung dieser Anforderung besteht darin, daß die Dicke des Kondensatorisolationsfilms verkleinert wird, um so die Kapazität pro effektiver Einheitsfläche zu vergrößern. Eine zweite Vorgehensweise besteht in der Verwendung einer dreidimensionalen Struktur, um so die effektive Oberfläche des Kondensators zu vergrößern. Die zweite Vorgehensweise umfaßt beispielsweise eine Grabenkondensator-Technik und eine Stapelkondensator-Technik. In der Grabenkondensator-Technik wird ein Graben auf der unteren Elektrode, z. B. einem Siliziumsubstrat gebildet, um entlang der Oberfläche des Grabens einen Kondensator zu bilden, wodurch die effektive Fläche des Kondensators vergrößert wird. Hinsichtlich der Stapelkondensator-Technik werden eine Vielzahl von Kondensatoren in einer aufeinandergestapelten Weise auf einem Transistor gebildet, um so eine große Kondensatorfläche ohne Beeinträchtigung des Integrationsgrads sicherzustellen.

Jedoch sind schwierigste Probleme in den voranstehend beispielhaft erwähnten herkömmlichen Techniken ungelöst geblieben. Insbesondere steigt mit der Abnahme der Dicke des Kondensatorisolationsfilms ein Leckstrom an, was eine Verkleinerung der Dicke des Films auf einen Grad, der einen bestimmten Grad überschreitet, unmöglich macht. Es ist auch technisch schwierig, eine dreidimensionale Struktur einer weiteren komplexen Struktur zu erhalten. Daraus folgt, daß es schwierig ist, ein DRAM mit einem höheren Integrationsgrad bereitzustellen, solange Siliziumoxid oder Siliziumnitrid zur Bildung des Kondensatorisolationsfilms verwendet wird. Tatsächlich ist bis jetzt ein DRAM mit einem Inte-

grationsgrad, der einen Grad von Gigabits übersteigt, noch nicht entwickelt worden.

Unter diesen Umständen ist es zur Erzielung einer weiter verbesserten Feinheit und zur weiteren Verbesserung des Integrationsgrads absolut erforderlich, ein dielektrisches Material zu verwenden, welches eine höhere dielektrische Konstante als der herkömmliche Isolationsfilm zum Bilden des Kondensatorisolationsfilms aufweist. In den vergangenen Jahren wurde die Verwendung von Materialien mit einer hohen dielektrischen Konstanten und einer Perowskit-Kristallstruktur wie beispielsweise Strontiumtitanat ( $\text{SrTiO}_3$ ), Bariumstrontiumtitanat ( $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ) und PEZT ( $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ) versucht worden, wobei die hochdielektrischen Materialien eine dielektrische Konstante aufweisen, die größer als diejenige von  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ist. Die dielektrische Konstante dieser Materialien mit einer hohen dielektrischen Konstanten ist um 20 bis 1000 mal höher als diejenige von Siliziumoxid ( $\text{SiO}_2$ ).

Jedoch ist es erforderlich, die nachstehend angegebenen Probleme bei der Verwendung dieser Materialien mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten aus einer Perowskit-Kristallstruktur zur Bildung eines Kondensatorisolationsfilms zu lösen.

Allgemein besitzt ein höchstdielektrischer Film ein schmales verbotenes Band, mit dem Ergebnis, daß ein Leckstrom tendiert, zu fließen, wenn eine Spannung an den Film angelegt wird. Daraus folgt, daß, wenn die Dicke des Films mit hoher Dielektrizitätskonstanten bei der Verwendung des Films für den Kondensatorisolationsfilm eines DRAMs verkleinert wird, um eine erforderliche Kapazität sicherzustellen, neigt der Leckstrom dazu, übermäßig vergrößert zu werden. Es sei auch darauf hingewiesen, daß die Dielektrizitätskonstante eines Films mit hoher Dielektrizitätskonstanten und mit einer Perowskit-Kristallstruktur dazu tendiert, verkleinert zu werden, wenn die Dicke des Films verringert wird. Daraus folgt, daß, selbst wenn der Film dünner ausgebildet wird, seine Kapazität nicht ausreichend vergrößert wird. Aufgrund dieser Umstände ist es unmöglich, eine ausreichend große Kapazität einfach durch Verwendung der voranstehend beispielhaft erwähnten Materialien mit hoher Dielektrizitätskonstante zum Bilden des Kondensatorisolationsfilms zu erreichen, wodurch es erforderlich ist, eine dreidimensionale Struktur zu verwenden, beispielsweise die Grabenkondensator-Technik und die Stapelkondensator-Technik.

Bei der Verwendung einer dreidimensionalen Struktur ist es erforderlich, einen Dünnsfilm mit einer hohen dielektrischen Konstanten mit einer guten Stufenabdeckung auf einer Oberfläche mit einer Ausnehmung oder einem Vorsprung zu bilden. Allerdings kann die Aufstäubungs- oder Sputter-Technik, die in der herkömmlichen Technik zum Bilden eines Dünnsfilms mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten verwendet wird, einen derartigen Dünnsfilm mit guter Stufenabdeckung nicht bilden. Dies macht es erforderlich, ein chemisches Aufdampfungs-(CVD)-Verfahren zu verwenden, welches die Bildung eines Dünnsfilms mit einer guten Stufenabdeckung erlaubt, um den Dünnsfilm mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten anstelle des Sputterverfahrens zu bilden. Allerdings ist es unmöglich, gleichförmig durch das bekannte CVD-Verfahren einen Dünnsfilm aus einem Material einer hohen dielektrischen Konstanten, das eine komplexe Oxidverbindung ist, auf einem Substrat mit abgestuften Abschnitten mit einer guten Stufenabdeckung zu bilden. Somit ist es schwierig, einen Kondensator aus einer dreidimensionalen Struktur un-

ter Verwendung eines Dünnsfilms mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten als ein Kondensatorisolationfilm zu bilden. Infolge dessen ist der Integrationsgrad, der in der Halbleitereinrichtung erzielt wird, die einen aus einem hohen dielektrischen Material gebildeten Kondensatorisolationfilm umfaßt, nicht so hoch, wie derjenige, der in der Halbleitereinrichtung erzielt wird, die einen  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Si}_3\text{N}_4$  gebildeten Kondensatorisolationfilm umfaßt.

Genauer gesagt wird allgemein zum Bilden eines Metalloxidfilms durch ein CVD-Verfahren ein MOCVD-Verfahren (ein metallorganisches CVD-Verfahren) unter Verwendung einer organometallischen Verbindung als ein Rohmaterial verwendet. Das Material mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten und einer Perowskit-Kristallstruktur, welche sicherlich ein Metalloxid ist, besteht aus mehreren Arten von Metalloxiden. Infolge dessen werden ernsthafte Probleme, wie nachstehend beschrieben, im Fall einer Verbindung eines MOCVD-Verfahrens zum Bilden eines Dünnsfilms des Hochdielektrizitätskonstanten Materials erzeugt. Insbesondere ist es zur Bildung eines Dünnsfilms mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten wie gewünscht, absolut erforderlich, den Film so zu bilden, daß die Kristallstruktur des Perowskit-Typs nicht gestört wird. Um diese Anforderung zu erfüllen, ist es erforderlich, die Abweichung der Kristallzusammensetzung von dem stöchiometrischen Verhältnis so zu steuern, daß sie innerhalb eines Bereiches von  $\pm 10\%$  fällt. Wenn es erforderlich ist, die Zusammensetzung des komplexen Oxidfilms genau zu steuern, dann wird das MODVD-Verfahren unter Massentransport-Beschränkungsbedingungen ausgeführt, bei denen die Dünnsfilm-Ablagerungsrate durch die Zuführungsversorgungsrate bestimmt wird. Unter den Massentransport-Beschränkungsbedingungen wird die thermische Zersetzung des Zuführungsmaterials bei einer hohen Rate ausgeführt, mit dem Ergebnis, daß die Dünnsfilmablagerungsrate proportional zu der Zuführungsversorgungsrate des Rohmaterials gemacht wird. Es folgt damit, daß die Zusammensetzung des aufgetragenen komplexen Oxids genau durch genaue Steuerung der Zuführungsversorgungsrate jedes Rohmaterials während eines CVD-Verfahrens, welches unter den Massentransport-Beschränkungsbedingungen ausgeführt wird, gesteuert werden kann. Die Zuführungsversorgungsrate jedes Rohmaterials kann gesteuert werden, indem die CVD-Bedingungen, beispielsweise die Rohmaterialtemperatur, der Druck in dem Rohmaterialbehälter und die Flußrate des Rohmaterial-Bläschenbildungsgases genau gesteuert wird. Das bestimmte Verfahren wird zur Bildung von dielektrischen Dünnsfilmen, beispielsweise einem Film an  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  und Hochtemperatur-Supraleiterfilmen, beispielsweise einem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  verwendet.

Die Filmzusammensetzung kann durch das unter den Massentransport-Beschränkungsbedingungen ausgeführte CVD-Verfahren genau gesteuert werden, wie voranstehend beschrieben. Allerdings ist das bestimmte CVD-Verfahren hinsichtlich der Stufenabdeckung des aufgetragenen Films nicht zufriedenstellend. Insbesondere wird das Rohmaterial unter den Massentransport-Beschränkungsbedingungen nicht ausreichend auf der Oberfläche eines Substrates ausgedehnt, sondern es wird einer Zersetzungsreaktion unmittelbar nach Erreichen der Substratoberfläche ausgesetzt. Es folgt daraus, daß wenn das Substrat beispielsweise eine Grabenstruktur auf der Oberfläche aufweist, es unmöglich ist, einen Film mit einer gleichmäßigen Dicke zu erhalten,

da das Rohmaterial leicht einige zu beschichtende Abschnitte erreicht, aber es unwahrscheinlich ist, daß es andere Abschnitte in der Grabenstruktur erreicht. Unter diesen Umständen kann das MOCVD-Verfahren unter den Massentransport-Beschränkungsbedingungen das Ziel einer Verwendung einer dreidimensionalen Struktur, beispielsweise eines Grabenkondensators oder eines Stapelkondensators, nicht erreichen, was dazu führt, daß die Anforderungen in der Gigabit-Generation nicht erfüllt werden können.

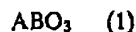
Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht

— in der Bereitstellung eines Verfahrens zum Herstellen einer Halbleitereinrichtung, umfassend einen Kondensatorisolation-Dünnsfilm, der aus einer Verbindung mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten gebildet ist, die eine höhere Dielektrizitätskonstante als diejenige des herkömmlichen Materials, beispielsweise  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Si}_3\text{N}_4$  aufweist, wobei die höchstdielektrische Verbindung beispielsweise  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  und PZT umfaßt, und insbesondere ein Verfahren, welches die Bildung eines Dünnsfilms der Verbindung mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten auf einem Substrat in einer gleichförmigen Dicke ermöglicht und welches ferner das Bilden eines Dünnsfilms auf einem Substrat mit abgestuften Abschnitten mit einer guten Stufenabdeckung erlaubt.

Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ermöglicht die Bildung von Kondensatoren einer dreidimensionalen Struktur, beispielsweise eines Grabenkondensators und eines Stapelkondensators, unter Verwendung eines Dünnsfilms mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten als ein Kondensatorisolationfilm, was zur Herstellung einer Halbleitereinrichtung mit einem verbesserten Integrationsgrad führt.

Die Erfinder haben intensive Forschungen durchgeführt und festgestellt, daß es selbst im Fall einer Verwendung eines höchst dielektrischen Materials, beispielsweise  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  oder PZR, möglich ist, einen Dünnsfilm mit einer gleichförmigen Dicke auf einem Substrat mit einer abgestuften Oberfläche durch Ausführung eines CVD-Verfahrens zu bilden, so daß ein bestimmtes Rohmaterial gewählt wird und daß das Rohmaterial innerhalb einer Gasphase nicht zersetzt wird, aber die Substratoberfläche erreichen kann, um so ausreichend auf der Substratoberfläche ausgedehnt zu werden.

Gemäß der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Halbleitereinrichtung vorgesehen, umfassend die folgenden Schritte: Bilden eines dielektrischen Dünnsfilms einer Halbleiterschicht, wobei der dielektrische Dünnsfilm aus einer Verbindung gebildet ist, die durch die allgemeine unten angegebene Formel (1) dargestellt wird:



wobei "A" wenigstens ein Element ist, welches aus der Gruppe gewählt ist, die aus Ca, Ba, Sr, Pb und La besteht und "B" wenigstens ein Element ist, welches aus der Gruppe gewählt ist, die aus Zr und Ti besteht, wobei der dielektrische Dünnsfilm durch eine chemische Aufdampfung unter einem Druck von 400 Torr oder weniger und einer Temperatur von  $1000^\circ\text{C}$  oder weniger unter Verwendung eines Rohmaterialgases ausgeführt wird, welches eine  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindung

des Elementes A, eine  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindung des Elementes B und ein Oxidationsmittel enthält.

Zusätzliche Aufgaben und Vorteile der Erfindung werden in der nachstehenden Beschreibung ausgeführt und sind teilweise aus der Beschreibung offensichtlich oder können durch Umsetzung der Erfindung in der Praxis gelernt werden. Die Aufgaben und Vorteile der Erfindung können mittels der Vorgehensweisen und Kombinationen realisiert und erzielt werden, die insbesondere in den beigefügten Ansprüchen aufgeführt sind.

Die beiliegenden Zeichnungen, die einen Teil der Beschreibung bilden und darin eingebaut sind, zeigen gegenwärtig bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung, und dienen zusammen mit der allgemeinen vorstehend angegebenen Beschreibung und der nachstehend angegebenen ausführlichen Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen zur Erläuterung der Prinzipien der Erfindung.

In den Figuren zeigt:

Fig. 1 eine Kurve, die den Zusammenhang zwischen der Ablagerungsrate und der Ablagerungstemperatur zeigt, wobei die Kurve zur Erläuterung der Ausdrücke "kinetisch begrenzte Bedingungen" und "Massentransport-begrenzte Bedingungen" verwendet werden, die in dieser Beschreibung verwendet werden;

Fig. 2 eine Kurve, die die Temperaturabhängigkeit einer Sr-Ablagerungsrate und einer Ti-Ablagerungsrate für den Fall einer Zuführung von vorgegebenen Mengen eines Sr-Rohmaterials und eines Ti-Rohmaterials in eine CVD-Kammer zum Bilden eines  $\text{SrTiO}_3$ -Films zeigt;

Fig. 3 eine Kurve, die die Temperaturabhängigkeit mit einer Pb-Ablagerungsrate, einer Ti-Ablagerungsrate und einer Zr-Ablagerungsrate im Fall einer Zuführung von vorgegebenen Mengen eines Pb-Rohmaterials und eines Ti-Rohmaterials und eines Zr-Rohmaterials in eine CVD-Kammer zur Bildung eines PZT-Films zeigt;

Fig. 4 ein Diagramm, welches zeigt, wie die Zersetzungstemperatur  $T_c$  von Sr ( $\text{DPM}$ )<sub>2</sub> innerhalb einer Gasphase durch die Existenz eines Oxidationsmittels beeinflusst werden kann;

Fig. 5 wie die Oberflächenglätte eines Dünnsfilms im Fall einer Bildung eines höchstdielektrischen Dünnsfilms durch ein CVD-Verfahren unter den kinetisch beschränkten Bedingungen verschlechtert wird.

Fig. 6 eine Kurve, die zeigt, wie die Dielektrizitätskonstante von Strontiumtitanat von einer Zusammensetzung der Verbindung abhängt;

Fig. 7 eine Kurve, die zeigt, wie das Verhältnis von  $\text{Sr}/(\text{Sr} + \text{Ti})$  in dem abgelagerten Film von der Filmherstellungstemperatur abhängt, im Fall einer Herstellung eines Strontiumtitanatfilms durch ein CVD-Verfahren während einer Zuführung des Rohmaterials, so daß das  $\text{Sr}/(\text{Sr} + \text{Ti})$ -Verhältnis in dem Rohmaterialgas 0,5 ist;

Fig. 8 schematisch den Aufbau einer chemischen Aufdampfungsvorrichtung, die zur Herstellung eines dielektrischen Dünnsfilms in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet wird;

Fig. 9 eine Querschnittsansicht, die ein Si-Substrat vor Bildung eines Dünnsfilms in einem Beispiel der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 10 eine Querschnittsansicht, die ein Si-Substrat mit einem darauf gebildeten  $\text{SrTiO}_3$ -Dünnsfilm in einem Beispiel der vorliegenden Erfindung unter den Bedingungen einer Reaktionssteuerung zeigt;

Fig. 11 eine Querschnittsansicht, die ein Si-Substrat mit einem darauf gebildeten  $\text{SrTiO}_3$ -Dünnsfilm in einem anderen Beispiel der vorliegenden Erfindung unter den

Massentransport-beschränkten Bedingungen zeigt;

Fig. 12 eine Querschnittsansicht, die zum Vergleich ein Si-Substrat mit einem darauf gebildeten  $\text{SrTiO}_3$ -Dünnsfilm unter Verwendung von  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  als ein Ti-Rohmaterial zeigt;

Fig. 13 eine Querschnittsansicht, die eine Speicherzelle für dynamischen wahlfreien Zugriff mit einer Grabenkondensatorstruktur zeigt, die einen mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellten Dünnsfilm aus  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  als einen Kondensatorisolationfilm enthält;

Fig. 14 eine Querschnittsansicht, die eine Speicherzelle mit dynamischen wahlfreien Zugriff zeigt, die eine Stapelkondensatorstruktur aufweist, die einen durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung gebildeten Dünnsfilm  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  als einem Kondensatorisolationfilm umfaßt;

Fig. 15A bis 15F Querschnittsansichten, die kollektiv die Bildung einer DRAM-Zelle durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 16A und 16B Querschnittsansichten, die kollektiv die Bildung einer anderen DRAM-Zelle durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung zeigt;

Fig. 17 schematisch den Aufbau einer chemischen Aufdampfungsvorrichtung, die zur Herstellung eines dielektrischen Dünnsfilms durch eine andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet wird; und

Fig. 18 schematisch den Aufbau einer chemischen Aufdampfungsvorrichtung, die zum Bilden eines dielektrischen Dünnsfilms durch eine noch andere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet wird.

Die vorliegende Erfindung stellt ein Verfahren zur Herstellung einer Halbleitereinrichtung bereit, welches die folgenden Schritte umfaßt: Bilden eines dielektrischen Dünnsfilms auf einer Halbleiterschicht, wobei der dielektrische Dünnsfilm aus einer Verbindung hergestellt ist, die durch die allgemeine nachstehend angegebene Formel (1) dargestellt wird:



wobei "A" wenigstens ein Element ist, welches aus der Gruppe gewählt ist, die aus Ca, Ba, Sr, Pb und La besteht, und "B" wenigstens ein Element ist, welches aus der Gruppe gewählt ist, die aus Zr und Ti besteht,

wobei der dielektrische Dünnsfilm durch eine chemische Aufdampfung bei einem Druck von 400 Torr oder weniger und einer Temperatur von 1000°C oder weniger unter Verwendung eines Rohmaterialgases gebildet wird, das eine  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindung des Elementes A, eine  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindung des Elementes B und ein Oxidationsmittel enthält, die durch die allgemeine Formel  $\text{ABO}_3$ , d. h. die voranstehend angegebene Formel (1) dargestellten Verbindungen umfassen beispielsweise nicht nur  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  und PZT, die voranstehend erwähnt wurden, sondern auch  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_y\text{Ti}_{1-y}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ).

In der vorliegenden Erfindung wird ein dielektrischer Dünnsfilm, der aus einer mit  $\text{ABO}_3$  dargestellten Verbindung hergestellt ist, durch ein chemisches Aufdampfungs-(CVD)-Verfahren unter Verwendung eines Rohmaterials gebildet, welches eine  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindung des Elementes A, eine  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindung des Elementes B und ein Oxidationsmittel enthält. Der herkömmliche CVD-Prozeß kann zum Bilden des bestimmten dielektrischen Dünnsfilms verwendet werden.

Das  $\beta$ -Diketon als der Ligand ist nicht insbesondere in den Komplexverbindungen beschränkt, die als das Rohmaterial in den CVD-Verfahren verwendet werden. Beispielsweise umfassen die  $\beta$ -Diketon-Verbindungen, die als der Ligand in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, folgende Stoffe:

Dipivaloylmethan (DPM;  $C_{11}H_{19}O_2$ , d. h., 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-Heptandion), und Hexafluoracetylaceton (HFA;  $C_5HF_6O_2$ ).

Die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Oxidationsmittel, die nicht besonders beschränkt sind, umfassen beispielsweise  $O_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO_2$ ,  $O_3$ , Furan ( $C_4H_4O$ ) und Tetrahydrofuran ( $C_4H_8O$ ). Diese Gase können durch Plasma oder Licht aktiviert werden, um ein Oxidationsmittel bereitzustellen, welches in der vorliegenden Erfindung verwendet wird. Es ist wünschenswert, ein Sauerstoffgas ( $O_2$ ) zu verwenden, da das Sauerstoffgas leicht verwendet werden kann, um einen ausreichenden Effekt bereitzustellen. Es ist ferner wünschenswert,  $N_2O$  zu verwenden, da  $N_2O$  eine weitere Unterdrückung der Zersetzungsreaktion des Rohmaterials einer Gasphase erlaubt, um so einen auffallend hohen Effekt zu erzeugen.

In der vorliegenden Erfindung sollte der CVD-Prozeß bei einem Druck von 400 Torr oder weniger und bei einer Temperatur von 1000°C oder weniger, vorzugsweise bei einem Druck von 100 Torr oder weniger und einer Temperatur von 700°C oder weniger ausgeführt werden. Wenn der Druck 400 Torr übersteigt, ist es schwierig, die Zersetzung des Rohmaterials bei einer Gasphase zu unterdrücken, und zwar unabhängig davon, wie die anderen Prozeßbedingungen eingestellt werden können. Wenn die Reaktionstemperatur andererseits 1000°C übersteigt, dann wird der Rohmaterialverbindung ermöglicht, sofort mit dem Substrat ohne eine ausreichende Verteilung über dem Substrat zu reagieren. Wenn entweder der Druck oder die Temperatur die voranstehend bezeichnete Bedingung nicht erfüllen können, ist es schwierig, einen Dünnfilm mit einer gleichmäßigen Dicke zu erhalten. Es ist wünschenswert, den geeigneten Druck und die Temperatur in geeigneter Weise einzustellen, so daß der Dünnfilm mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten bei einer Ablagerungsrate gebildet werden kann, die durch eine Reaktion bestimmt ist (d. h. unter kinetisch begrenzten Bedingungen).

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sollte der CVD-Prozeß mit Temperaturen ausgeführt werden, die kleiner sind als die thermische Zersetzungstemperatur von irgendwelchen der  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen der Elemente A und B. In diesem Falle ist es möglich, die Stufenabdeckung des sich ergebenden Dünnfilms aus dem höchst dielektrischen Material zu verbessern. Zusätzlich kann die Glätte auf der Oberfläche des gebildeten Films verbessert werden.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sollte die Rohmaterialzuführung in dem CVD-Prozeß so gesteuert werden, daß die molare Menge der  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindung des Elements B (d. h. Zr und/oder Ti) wenigstens fünfmal so hoch wie diejenige der  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindung des Elements A (d. h. Ca, Ba, Sr, Pb und/oder La) sein. In diesem Fall ist es möglich, die Kristallinität und die dielektrische Konstante des sich ergebenden Dünnfilms des Materials mit hoher Dielektrizitätskonstanten zu verbessern.

Natürlich können die voranstehend beschriebenen zwei bevorzugten Ausführungsformen kombiniert wer-

den.

Der wichtigste Punkt in der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen von Elementen A und B, die in der vorliegenden Erfindung spezifiziert sind, in einem CVD-Prozeß als Quellen von Metallen verwendet werden sollen, und daß der CVD-Prozeß bei einem Druck von 400 Torr oder weniger und bei einer Temperatur von 1000°C oder weniger ausgeführt werden sollte. Wenn andere organometallische Verbindungen als die voranstehend bezeichneten als Quellen von Metallen in dem CVD-Prozeß verwendet werden oder wenn die CVD-Bedingungen nicht in den Umfang der vorliegenden Erfindung fallen, ist es unmöglich, eine gute Stufenabdeckung wie gewünscht zu erhalten.

Die CVD-Bedingungen, die in der vorliegenden Erfindung angegeben sind, bezeichnen in funktionellen Aspekten davon, daß der Dünnfilm aus einem Material mit hoher Dielektrizitätskonstanten unter den kinetisch begrenzten Bedingungen gebildet werden sollte. Man beachte in diesem Zusammenhang eine Kurve in Fig. 1, die den Zusammenhang zwischen der Ablagerungsrate eines Films und der Ablagerungstemperatur in dem CVD-Prozeß zeigt. In diesem Diagramm ist die Ablagerungsrate auf der Ordinate aufgetragen, wobei die Ablagerungstemperatur auf der Abszisse aufgetragen ist. Man erkennt, daß die Ablagerungsrate zu der Ablagerungstemperatur proportional ist, bevor die Ablagerungstemperatur einen bestimmten Pegel erreicht. Ferner wird die Ablagerungsrate konstant, nachdem die Ablagerungstemperatur den voranstehend bezeichneten bestimmten Pegel übersteigt. Die Reaktionsbedingungen entsprechend dem Bereich, in dem der Graph einen konstanten Gradienten in Fig. 1 aufweist, d. h. der Bereich, in dem die Filmablagerungsrate proportional zu der Ablagerungstemperatur ist, werden als kinetisch beschränkte Bedingungen bezeichnet. Unter den kinetisch begrenzten Bedingungen wird das Rohmaterial bei einer geringeren Rate zersetzt, mit dem Ergebnis, daß ermöglicht wird, daß das Rohmaterial nach Ankunft auf der Substratoberfläche bei einem ausreichend langen Abstand diffundiert oder verteilt wird, bevor das Rohmaterial beginnt, thermisch zersetzt zu werden. Infolge dessen wird ein Film mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten gleichförmig selbst auf einem Abschnitt abgelagert, welches das Rohmaterial schwierig direkt erreichen kann. Infolge dessen wird der gebildete Film mit einer gleichförmigen Dicke versehen und eine Stufenabdeckung ist verbessert, selbst auf einem Substrat mit einem abgestuften Abschnitt auf der Oberfläche.

Fig. 2 zeigt eine Temperaturabhängigkeit einer Sr-Ablagerungsrate und einer Ti-Ablagerungsrate im Fall einer Zuführung von vorgegebenen Mengen eines Sr-Rohmaterials und eines Ti-Rohmaterials in eine CVD-Kammer zum Bilden eines  $SrTiO_3$ -Films. Es läßt sich erkennen, daß die Sr-Ablagerungsrate und die Ti-Ablagerungsrate zur Temperatur proportional sind, wenn die Oberflächentemperatur des Substrats kleiner als 480°C bzw. 420°C ist. Fig. 3 zeigt ein ähnliches Diagramm hinsichtlich einer Bildung eines PZT-Films.

In diesem Fall werden Pb-, Ti- und Zr-Filme unter der kinetisch begrenzten Bedingungen bei den Ablagerungstemperaturen gleich oder kleiner 510°C, 480°C bzw. 520°C gebildet.

Es ist sicherlich möglich, den Zuführungsbetrag des Rohmaterialgases zu erhöhen, um den CVD-Prozeß unter den kinetisch begrenzten Bedingungen auszuführen. Wie aus den Fig. 2 und 3 ersichtlich, ist es zusätzlich

insbesondere effektiv, die Ablagerungstemperatur zu verringern, um die Zersetzung des Rohmaterials auf der Substratoberfläche zu unterdrücken. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß die Oberflächenglätte des sich ergebenden Films, eine Tendenz aufweist, verschlechtert zu werden, wenn die Ablagerungstemperatur abgesenkt wird, obwohl es sicherlich möglich ist, die Stufenabdeckung zu verbessern. Beispielsweise wird im Fall einer Verwendung von  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen von Elementen der IIa-Gruppe, beispielsweise Fr, Ba oder Ca, die Oberflächenglätte des sich ergebenden Dünnsfilms im Fall einer Verringerung der Ablagerungstemperatur beträchtlich verschlechtert. Der dünne Film, der eine schlechte Oberflächenglätte aufweist, eignet sich nicht zur Verwendung als ein Kondensatorisolationssfilm in einer LSI.

Als Folge von intensiven Forschungen haben die Erfinder festgestellt, daß die organometallische Verbindung in einer Gasatmosphäre teilweise zersetzt wird, selbst unter den kinetisch beschränkten Bedingungen, so daß die Oberflächenglätte des sich ergebenden Films beeinträchtigt wird.

Nachstehend wird der Fall des Verfahrens der vorliegenden Erfindung beschrieben, der den Schritt einer Bildung eines dielektrischen Dünnsfilms aus einer Verbindung umfaßt, die durch die allgemeine Formel  $ABO_3$  dargestellt wird, wobei "A" Elemente der IIa-Gruppe bezeichnet, beispielsweise Sr und Ba. Zum Bilden des Films werden  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindungen der Elemente A und B, einschließlich von beispielsweise DPM-Komplexverbindungen der Elemente der IIa-Gruppe als Rohmaterialien verwendet. Es sei darauf hingewiesen, daß die bestimmten Komplexverbindungen Zersetzungstemperaturen aufzeigen, die für die einzelnen Verbindungen eigentümlich sind. Beispielsweise ist die Zersetzungstemperatur  $T_c$  innerhalb einer Gasphase von  $Sr(DPM)_2$  wie in Fig. 4 gezeigt. In diesem Fall ist die Zersetzungstemperatur  $T_c$  von der Art von verwendetem Oxidationsmittel abhängig. In jedem Fall wird bei Temperaturen größer als die Zersetzungstemperatur  $T_c$ ,  $Sr(DPM)_2$  innerhalb einer Gasphase zersetzt, bevor die Verbindung die Oberflächen der Substratoberfläche erreicht. Infolge dessen werden Partikel 2, die durch die Zersetzung innerhalb der Gasphase gebildet werden, an der Oberfläche eines Substrats 1 angebracht, wie in Fig. 5 gezeigt. Dann wird ein Film 3 mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten auf die Substratoberfläche mit einer guten Stufenablagerung aufgebracht. Wie in Fig. 6 gezeigt, verursacht die Existenz der Partikel 2, daß die Oberflächenglätte des sich ergebenden Dünnsfilms verschlechtert wird.

Unter diesen Umständen ist es in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung nicht ausreichend, daß der CVD-Prozeß zum Bilden eines Dünnsfilms mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten unter den kinetisch begrenzten Bedingungen ausgeführt wird, damit eine Zersetzung des der organometallischen Verbindung innerhalb einer Gasphase verhindert wird. Insbesondere ist es auch erforderlich, daß der CVD-Prozeß bei Temperaturen ausgeführt wird, die kleiner als die thermische Zersetzungstemperatur  $T_c$  von irgendwelchen der als die Rohmaterialien verwendeten organometallischen Verbindungen ausgeführt wird. Infolge dessen ist es möglich, eine gute Stufenabdeckung zu erreichen und die Oberflächenglätte des höchst-dielektrischen Dünnsfilms zu verbessern. Überdies hängt die Zersetzungstemperatur  $T_c$  auch von anderen Bedingungen als der Zersetzungstemperatur ab. Beispielsweise

hängt die Zersetzungstemperatur  $T_c$  auch von dem inneren Druck der Ablagerungskammer ab. Es folgt, daß es erforderlich ist, zuerst die Zersetzungstemperatur  $T_c$  von jeder der organometallischen Verbindungen auf der Basis der tatsächlichen Ablagerungsbedingungen zu bestimmen und dann die Ablagerungstemperatur auf einen niedrigeren Pegel als die vorher bestimmte Zersetzungstemperatur  $T_c$  von jeder der organometallischen Verbindungen einzustellen.

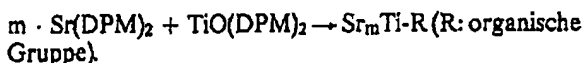
In einer noch einer anderen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sollte die molare Menge der an die Ablagerungskammer zugeführten  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindung des Elements B, d. h. Zr und /Ti auf wenigstens fünfmal so hoch wie die molare Menge der an die Filmbildungskammer gelieferten  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindung des Elementes A, d. h. Ca, Ba, Sr, Pb oder La gesteuert werden. Wenn diese Anforderung erfüllt wird, wird dem sich ergebenden höchst dielektrischen Dünnsfilm ermöglicht, eine gewünschte Metallelementzusammensetzung aufzuweisen, selbst wenn die Ablagerungstemperatur so verringert wird, daß der CVD-Prozeß unter den kinetisch begrenzten Bedingungen ausgeführt wird. Es folgt, daß es möglich ist, einen höchst dielektrischen Dünnsfilm mit einer hohen Qualität zu bilden, der eine hervorragende Kristallinität aufweist.

Hinsichtlich genauerer Betrachtungen bezüglich funktioneller Aspekte davon ist es im Zusammenhang mit einer Verbindung einer hohen Dielektrizitätskonstanten mit einer Kristallstruktur eines Perowskit-Typs, beispielsweise  $SrTiO_3$  oder  $PbZr_{1-x}Ti_xO_3$  möglich, eine hohe dielektrische wie erwünscht nur in dem Fall zu erhalten, daß die Kristallstruktur der Verbindung eine richtige Perowskit-Struktur annimmt, wie voranstehend beschrieben. Um somit eine hohe dielektrische Konstante, wie gewünscht, zu erhalten, ist es erforderlich, das Metallelementverhältnis innerhalb des komplexen Oxids so zu steuern, daß es in einen Bereich von  $\pm 10\%$  des stöchiometrischen Verhältnisses fällt, um so eine Perowskit-Kristallstruktur zu bilden. Beispielsweise hängt die Dielektrizitätskonstante von Strontiumtitanat von der Zusammensetzung der Verbindung ab, wie in Fig. 6 gezeigt. Wenn, wie in Fig. 6 gezeigt, das tatsächliche Strontiumverhältnis  $Sr/(Sr+Ti)$  gleich einem stöchiometrischen Verhältnis von 0,5 ist, dann weist die Verbindung ungefähr 550 als Dielektrizitätskonstante auf. Wenn allerdings das tatsächliche Strontiumverhältnis beträchtlich von dem stöchiometrischen Verhältnis abweicht, nimmt die Verbindung nicht eine Perowskit-Kristallstruktur an, mit dem Ergebnis, daß die Dielektrizitätskonstante der Verbindung zu gering wie nur ungefähr 30 ist.

Wenn andererseits ein Film aus Strontiumtitanat durch CVD gebildet wird, während Rohmaterialien zugeführt werden, so daß das Strontiumverhältnis  $Sr/(Sr+Ti)$  in dem Rohmaterialgas auf 0,5 gesteuert wird, dann wird das Strontiumverhältnis  $Sr/(Sr+Ti)$  innerhalb des Films, der grade abgelagert wird, in Abhängigkeit von der Ablagerungstemperatur geändert, wie in Fig. 7 gezeigt. Wenn die Ablagerungstemperatur auf  $600^\circ\text{C}$  eingestellt wird, dann wird das Verhältnis  $Sr/(Sr+Ti)$  in dem Metalloxid 0,5. Mit anderen Worten wird eine gute Kristallinität erhalten. Wenn allerdings die Ablagerungstemperatur in einem Ansatz zur Erreichung einer guten Stufenabdeckung verkleinert wird, wird das Strontiumverhältnis des Films erhöht (oder das Titanverhältnis abgesenkt), mit dem Ergebnis, daß der gebildete Film keine gute Kristallinität aufweist. Es sei



darauf hingewiesen, daß, wenn ein Titanrohrmaterial und ein alkalisches Erdmetall-Rohmaterial zusammen in einer Gasatmosphäre einer geringen Temperatur vorhanden sind, die Zersetzung des Titanrohrmaterials unterdrückt wird. In diesem Fall wird die nachstehend aufgeführte Reaktion vorherrschen, um das oben beschriebene Phänomen zu bewirken:



In dem oben beispielhaft dargestellten Fall wird  $\text{Sr}(\text{DPM})_2$  als ein alkalisches Erdmetall-Rohmaterial verwendet, wobei  $\text{TiO}(\text{DPM})_2$  als ein Titanrohrmaterial verwendet wird. In diesem Fall kann eine ideale Kristallstruktur nur erhalten werden, wenn  $m$  gleich 1 ( $m = 1$ ) ist. Die Bedingungen, die einer derartigen idealen Reaktion erlauben, vorherrschend zu werden, hängen von Bedingungen wie einer Ablagerungstemperatur ab. Als Ergebnis von intensiven Forschungen haben die Erfinder festgestellt, daß in dem CVD-Prozeß unter den kinetisch begrenzten Bedingungen, die in der vorliegenden Erfindung spezifiziert sind, die voranstehend erwähnte ideale Reaktion vorherrschend wird, wenn die molare Menge des an die Ablagerungskammer zugeführten Titanrohrmaterials wenigstens fünfmal so hoch wie diejenige des an die Ablagerungskammer gelieferten alkalischen Erdmetall-Rohmaterials ist. Es sei darauf hingewiesen, daß das molare Verhältnis der voranstehend erwähnten Rohmaterialien gleich dem Partialdruckverhältnis dieser Materialien ist.

Wie voranstehend beschrieben, ist die Bildung eines Dünnschichtfilms mit einer guten Perowskit-Kristallstruktur, die eine hohe dielektrische Konstante und hervorragende Isolationseigenschaften aufweist, durch den CVD-Prozeß selbst unter den kinetisch begrenzten Bedingungen möglich, wenn die molare Menge der  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindung des Elementes B, d. h. Zr und/oder Ti auf wenigstens fünfmal, vorzugsweise wenigstens zehnmal so hoch ist wie diejenige der  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindung des Elementes A, d. h. Ca, Ba, Sr, Pb und/oder La gesteuert wird.

Nachstehend werden einige Beispiele der vorliegenden Erfindung unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen beschrieben. Es ist jedoch nicht erforderlich, darauf hinzuweisen, daß einem Fachmann sofort ersichtlich ist, daß die folgenden Beispiele den technischen Umfang der vorliegenden Erfindung überhaupt nicht begrenzen.

#### Beispiel 1

Ein Dünnschichtfilm aus Strontiumtitanat ( $\text{SrTiO}_3$ ) wurde auf einem Si-Substrat durch eine chemische Aufdampfung bei einer Filmbildungstemperatur von  $450^\circ\text{C}$  unter Verwendung von  $\text{Sr}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$  als ein Sr-Rohmaterial,  $\text{TiO}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$  als ein Ti-Rohmaterial und  $\text{O}_2$  als ein Oxidationsmittel gebildet.

Fig. 8 zeigt schematisch den Aufbau der zur Bildung des Dünnschichtfilms verwendeten chemischen Aufdampfvorrichtung. Die Vorrichtung umfaßt eine Reaktionskammer zur Durchführung einer chemischen Aufdampfung und ein Rohrleitungssystem zum Zuführen der Rohmaterialgase, eines Oxidationsmittels etc. in die Reaktionskammer und zum Ausgeben des Abgases aus dem Innenraum der Reaktionskammer. Als Trägergas wird ein Argongas verwendet und die Zuführung und der Ausstoß der Gase wird durch Betätigung von ver-

schiedenen Ventilen gesteuert.

Wie in der Zeichnung gezeigt, ist ein Argongasversorgungsrohr 113, welches mit einer (nicht dargestellten) Argongas-Versorgungsquelle verbunden ist, in zwei Systemen verzweigt, wobei ein System mit dem Rohmaterialgas-Versorgungsrohr 114 über eine Massenflußraten-Steuereinrichtung 124 verbunden ist, und wobei das andere System über eine Massenflußraten-Steuereinrichtung 126 mit einem Sauerstoffgas-Versorgungsrohr 116 verbunden ist. Diese zwei verzweigten Systeme werden in einen Röhrenerwärmungssofen 173 so eingeführt, daß sie mit einer Reaktionskammer 101 verbunden sind. Eine mit einer Vakuumpumpe 107 verbundene Gasentladungsvorrichtung 118 ist über ein Drucksteuerventil 106 mit der Reaktionskammer 101 verbunden. Andererseits erstreckt sich eine Gasentladungsröhre 115, die über eine Massenflußraten-Steuereinrichtung 125 mit dem Argongas-Versorgungsrohr 113 verbunden ist, innerhalb des Röhrenerwärmungssofens 173, um so direkt mit der Entladungsröhre 118 verbunden zu sein und somit ein Gasentladungssystem der Vorrichtung zu bilden.

Auch das Argongas-Versorgungsrohr 113 ist in zwei zusätzliche Systeme verzweigt, wobei eines über eine Massenflußraten-Steuereinrichtung 121 und einen Druckdetektor 161 mit einem Rohmaterialbehälter 111 verbunden ist, der in einem Rohmaterialerwärmungssofen 171 gespeichert ist, wobei das andere System über eine Massenflußraten-Steuereinrichtung 122 und einen Druckdetektor 162 mit einem Rohmaterialbehälter 112 verbunden ist, der in einem Rohmaterial-Erwärmungssofen 172 aufgenommen ist. Der Rohmaterialbehälter 111 ist mit der Rohmaterialgas-Versorgungsröhre 114 über ein Drucksteuerventil 151 und einer Flußumschalt-einrichtung 141, die mit der Entladungsröhre 115 über ein Ventil 131 verbunden ist, verbunden. Genauso ist der Rohmaterial-Ladungsbehälter 112 mit der Rohmaterial-zuführungsröhre 114 über ein Drucksteuerventil 152 und eine Flußumschalt-einrichtung 142, die mit der Entladungsröhre 115 über ein Ventil 132 verbunden ist, verbunden. Der Flußpfad wird durch diese Umschalt-einrichtungen 141 und 142 umgeschaltet, um so eine Zuführung eines Rohmaterialgases in die Reaktionskammer 101 zu ermöglichen und ferner eine Abgabe des Abgases durch die Entladungsröhre 115 zu ermöglichen. Es sei darauf hingewiesen, daß eine (nicht gezeigte) Sauerstoffgasversorgungsquelle mit dem Sauerstoffgaszuführungsrohr 116 über eine Massenflußraten-Steuereinrichtung 123 und eine Flußumschalt-einrichtung 143, die mit der Entladungsröhre 115 über ein Ventil 133 verbunden ist, verbunden ist. Wie in dem Fall mit dem Rohmaterialgas wird die Sauerstoffgaszuführung in die Reaktionskammer 101 und eine Ausgabe in die Entladungsröhre 115 durch Umschalten der Flußumschalt-einrichtung 143 ausgeführt. Ein Absperrventil 108 und ein Druckdetektor 105 sind in der Reaktionskammer 101 angebracht. Ferner ist innerhalb der Reaktionskammer 101 ein Widerstandserwärmer 103 mit einem Thermoelement 104 angebracht. Ein Substrat 102, auf dem ein Dünnschichtfilm gebildet werden soll, befindet sich auf dem Widerstandserwärmer 103 für die Erwärmung.

Ein Dünnschichtfilm wurde tatsächlich unter Verwendung der chemischen Aufdampfvorrichtung mit dem voranstehend beschriebenen Aufbau abgelagert. In einem ersten Schritt wurde ein Si-Substrat 102 mit einer auf der Oberfläche gebildeten Ausnehmung, wie in Fig. 9 gezeigt, auf dem Widerstandserwärmer 103 angeordnet, gefolgt von einer Einleitung eines Argongases mit einer hohen Reinheit in die Reaktionskammer 101,

um so die Luft innerhalb der Reaktionskammer durch das Argongas zu ersetzen. Dann wurde der Druck innerhalb der Reaktionskammer 101 durch Betreiben der Vakuumpumpe 107 auf 10 Torr gesteuert, während der Druck mit dem Druckdetektor 105 überwacht wurde, gefolgt durch eine Zuführung eines Sauerstoffgases mit hoher Reinheit in die Reaktionskammer 101 durch die Massenflußraten-Steuereinrichtung 123. Nach Zuführen des Sauerstoffgases wurde das Si-Substrat 102 durch den Widerstandserwärmer 103 auf 450°C erwärmt. Während der Erwärmung des Si-Substrats 102 wurden die Argongasströme, die durch die Massenflußraten-Steuereinrichtungen 121 und 122 gesteuert wurden, bei Flußraten von 300 sccm bzw. 30 sccm in die Rohmaterialbehälter 111 und 112 geleitet, die  $\text{Sr}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$  und  $\text{TiO}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$  aufnehmen. Den sich ergebenden gasförmigen Strömen wurde es ermöglicht, auf der stromabwärtsgelegenen Seite durch das Gaszuführungssystem zu fließen. In diesem Schritt wurden die Flußumschalteneinrichtungen 141 und 142 betrieben, um den Rohrleitungen zu ermöglichen, eine Verbindung mit dem Abgasrohr 115 herzustellen, mit dem Ergebnis, daß der so gebildete gasförmige Strom auf die Abgasseite freigegeben wurde.

Nachdem die Temperatur des Si-Substrats 102 auf 450°C eingestellt war, wobei der innere Druck der Reaktionskammer 101 stabil auf 10 Torr gehalten wurde, die Flußkammer 101 stabil auf 10 Torr gehalten wurden, die Flußumschalteneinrichtungen 141 und 142 gleichzeitig betrieben, um den Rohmaterialgasen zu ermöglichen, in die Reaktionskammer 101 hineinzufließen, wodurch ein Ablagerungsbetrieb gestartet wird. Der Ablagerungsbetrieb wurde für vier Stunden fortgesetzt. Nach Abschluß des Ablagerungsbetriebes wurden die Flußumschalteneinrichtungen 141 und 142 wieder gleichzeitig betrieben, um den Rohmaterialgasen zu ermöglichen, in die Entladungsröhre 115 zu fließen. Auch die Erwärmung des Substrats 102 mit dem Erwärmer 103 wurde gestoppt, um so das Substrat 102 zu kühlen. Während des Kühlschlusses des Substrats 102 wurde dem Sauerstoffgas ermöglicht, durch die Reaktionskammer zu fließen.

Durch den voranstehend beschriebenen Betrieb wurde ein Strontiumtitanat-Dünnschicht mit einer Dicke von ungefähr 100 nm erhalten. Eine induktionsgekoppelte Plasmaemissionsspektroskopie (ICP-Verfahren) wurde auf den sich ergebenden Dünnschicht angewendet, um zu bestätigen, daß  $\text{Sr}/\text{Ti} = 1$  ist. Andererseits wurde eine andere Spitze als diejenige eines Strontiumtitanats in dem Röntgenstrahl-Beugungsverfahren nicht beobachtet, was anzeigt, daß der Dünnschicht aus einem polykristallinen Strontiumtitanat gebildet war. Ferner wurde mit einem Abtastelektronenmikroskop ein Querschnitt des Substrats mit dem darauf gebildeten Dünnschicht beobachtet. Fig. 10 zeigt schematisch das Ergebnis der mikroskopischen Betrachtung. Wie in der Zeichnung gezeigt, wurde festgestellt, daß der  $\text{SrTiO}_3$ -Dünnschicht 201 auf dem flachen Abschnitt und der  $\text{SrTiO}_3$ -Dünnschicht 202 auf der Seitenwand der Ausnehmung in ihrer Dicke im wesentlichen gleich zueinander sind. Überdies ist die in diesem Beispiel verwendete Ablagerungstemperatur von 450°C in den kinetisch begrenzten Bedingungen enthalten, in denen die Aufwachungsrate durch die Zersetzungsreaktion der Rohmaterialien bestimmt ist.

Zum Vergleich wurde auch, wie oben, ein  $\text{SrTiO}_3$ -Dünnschicht gebildet, mit der Ausnahme, daß die Ablagerungstemperatur auf 600°C eingestellt wurde,

um die massentransport-begrenzten Bedingungen bereitzustellen, in denen die Aufwachungsrate durch die Zuführungsrate der Rohmaterialien bestimmt ist. Fig. 11 zeigt das Ergebnis. Wie in der Zeichnung gezeigt, wurde festgestellt, daß die Dicke des auf der Seitenwand der Ausnehmung gebildeten Dünnschichts 204 ungefähr 70% der Dicke des auf dem flachen Abschnitt gebildeten Dünnschichts 203 betrug.

Ein zusätzliches Experiment wurde ausgeführt, um einen  $\text{SrTiO}_3$ -Dünnschicht zu bilden. In diesem Experiment wurde  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  als ein Ti-Rohmaterial zusammen mit als Sr-Quelle wie im Beispiel 1 verwendetem  $\text{Sr}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$  verwendet. Als die Ablagerungstemperatur auf 600°C eingestellt wurde, die in den massentransport-begrenzten Bedingungen enthalten ist, war die Dicke des auf der Seitenwand der Ausnehmung gebildeten Dünnschichts nur ungefähr 30% der Dicke des auf dem flachen Abschnitt gebildeten Dünnschichts 205, wie in Fig. 12 gezeigt. Als ferner die Ablagerungstemperatur auf 450°C eingestellt wurde, die in den kinetisch begrenzten Bedingungen enthalten ist, wurde festgestellt, daß SrO und TiO aufwachsen, um Inselbereiche getrennt voneinander zu bilden, was nicht zur Erreichung eines  $\text{SrTiO}_3$ -Dünnschichts führt.

Wie sich aus den voranstehend beschriebenen Ergebnissen erkennen läßt, kann ein hinsichtlich der Stufenabdeckung hervorragender  $\text{SrTiO}_3$ -Dünnschicht durch Verwendung von  $\text{Sr}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$  als eine Sr-Quelle und  $\text{TiO}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$  als eine Ti-Quelle erhalten werden, obwohl es unmöglich ist, einen zufriedenstellenden  $\text{SrTiO}_3$ -Dünnschicht im Fall einer Verwendung von  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  als eine Ti-Quelle zu erhalten. Ferner kann durch Einstellen der Filmbildungstemperatur, so daß sie in die kinetisch begrenzten Bedingungen fällt, ein  $\text{SrTiO}_3$ -Dünnschicht erhalten werden, dessen Dicke über den gesamten Bereich einschließlich des flachen Bereiches und des Seitenwandbereiches der Ausnehmung im wesentlichen gleichmäßig ist.

#### Beispiel 2

Ein Dünnschicht aus  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  wurde auf einem Si-Substrat mit einer abgestuften Oberfläche, wie im Beispiel 1, gebildet, mit der Ausnahme, daß  $\text{Ba}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$  als eine Ba-Quelle,  $\text{Sr}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$  als eine Sr-Quelle und  $\text{TiO}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_2$  als eine Ti-Quelle verwendet wurde.

Als die Ablagerungstemperatur auf 450°C eingestellt wurde, die in den kinetisch begrenzten Bedingungen enthalten ist, wurde festgestellt, daß das sich ergebende  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  eine im wesentlichen gleichmäßige Dicke über dem gesamten Bereich einschließlich eines flachen Bereiches und des Seitenwandbereiches der abgestuften Oberfläche des Substrats aufweist, wie bei der Bildung des  $\text{SrTiO}_3$ -Dünnschichts. Der Wert von X in der allgemeinen Formel der Verbindung, die den Dünnschicht bildet, wurde durch die IPC-Analyse mit 0,45 festgestellt. Ferner wurde durch die ICP-Analyse festgestellt, daß das Verhältnis  $(\text{Ba} + \text{Sr})/\text{Ti}$  1 ist. Ferner zeigte eine Röntgenstrahl-Beugungsmessung, daß der sich ergebende Dünnschicht aus  $\text{Ba}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{TiO}_3$  von einer polykristallinen Struktur war.

Zum Vergleich wurden Dünnschichten aus  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  mit unterschiedlichen Werten von X durch Ändern der Flußraten des Trägergases in den Ba-Rohmaterialbehälter und Sr-Rohmaterialbehälter und ohne Ändern der Rohmaterialien gebildet. Es wurde festgestellt, daß ein Dünnschicht  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  mit einer im wesentlichen gleichmäßigen Dicke über dem gesamten Bereich ein-



schließlich eines flachen Abschnittes und eines Seitenwandabschnittes unabhängig von dem Wert X gebildet werden kann, wenn der Dünnsfilm unter den kinetisch begrenzten Bedingungen gebildet wird.

### Beispiel 3

Angesichts des Ergebnisses aus Beispiel 2 wurde eine Zelle eines dynamischen Speichers mit wahlfreiem Zugriff (DRAM) mit einem  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ -Dünnsfilm als ein Kondensatorisolationssfilm hergestellt. Fig. 13 zeigt einen Querschnitt der DRAM-Zelle.

In dem ersten Schritt wurde auf einer (100)-Ebene eines Siliziumsubstrats 301 vom p-Typ ein Feldoxidfilm 302 als eine Isolation gebildet. Dann wurde ein Gateoxidfilm 303 gebildet, gefolgt von einer Bildung einer polykristallinen Siliziumgateelektrode 304 auf dem Gateoxid 303. Nach Bildung der Gateelektrode 304 wurden Source- und Drain-Bereiche 305 durch Ionenimplantation gebildet, gefolgt von einer Bildung eines Oxidfilms 306 als ein dielektrischer Zwischenschichtfilm. Diese Schritte können durch die gewöhnlichen Verfahren ausgeführt werden, die in diesem technischen Gebiet verwendet werden, beispielsweise der Filmherstellung, der Strukturierung durch ein fotolithografisches Verfahren und einer Ionenimplantationstechnik.

In dem nächsten Schritt wurde zur Erstellung einer Grabenkondensatorstruktur ein Graben gebildet, gefolgt von einer Bildung eines Pt-Films 307, der als eine untere Elektrode eines Kondensators dient, der gebildet werden soll. Ferner wurde auf dem Pt-Film 307 durch ein ähnliches Verfahren wie das im Beispiel 2 verwendete ein Dünnsfilm 308 aus  $\text{Ba}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{TiO}_3$  gebildet, der als ein Kondensatorisolationssfilm dient. Der Pt-Film 307 (untere Elektrode) war ungefähr 20 nm dick, wobei der  $\text{Ba}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{TiO}_3$ -Film 308 120 nm dick war. Schließlich wurde auf der gesamten Oberfläche ein Pt-Film 309 gebildet, gefolgt von einer Strukturierung des Pt-Films durch das fotolithografische Verfahren, um so eine obere Elektrode eines Kondensators zu bilden, wodurch eine gewünschte Speicherzelle gebildet wurde.

Wie voranstehend beschrieben, ermöglicht das Verfahren der vorliegenden Erfindung die Bildung eines Kondensatorisolationssfilms mit einer gleichmäßigen Dicke, der aus  $\text{Ba}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{TiO}_3$  hergestellt ist, auf einem Substrat mit einer komplexen Oberfläche einer Grabenstruktur.

Es wurde festgestellt, daß die Kapazität der Speicherzelle, die wie voranstehend beschrieben mit dem  $\text{Ba}_{0.45}\text{Sr}_{0.55}\text{TiO}_3$ -Dünnsfilm 308 als ein Kondensatorisolationssfilm hergestellt wurde, ungefähr 30 mal so hoch wie diejenige der herkömmlichen Speicherzelle einer Grabenstruktur mit einem Siliziumoxidfilm oder einem Siliziumnitridfilm als ein Kondensatorisolationssfilm ist. Dies liegt nahe, daß das Verfahren der vorliegenden Erfindung die Herstellung eines DRAMs ermöglicht, welches einen Integrationsgrad von ungefähr 30 mal so hoch wie derjenige des herkömmlichen DRAMs aufweist.

### Beispiel 4

Wie im Beispiel 3 wurde eine DRAM-Zelle mit einem  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ -Film als ein Kondensatorisolationssfilm hergestellt, mit der Ausnahme, daß der Grabenkondensator in Beispiel 3 durch einen Stapelkondensator ersetzt wurde. Fig. 8 zeigt einen Querschnitt der im Beispiel 4 hergestellten DRAM-Zelle. Die Bezugszeichen

gemeinsam mit den Fig. 13 und 14 bezeichnen die gleichen Elemente der Einrichtung.

Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ermöglicht die gleichmäßige Bildung eines aus  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  hergestellten Kondensatorisolationssfilms, der in einem Kondensator mit einer komplexen Gestalt enthalten ist, beispielsweise einem Stapelkondensator.

Es wurde festgestellt, daß die Kapazität der Speicherzelle mit dem  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ -Dünnsfilm 308 als ein Kondensatorisolationssfilm ungefähr 30 mal so hoch wie diejenige der herkömmlichen Speicherzelle einer Stapelstruktur mit einem Siliziumoxidfilm oder einem Siliziumnitridfilm als ein Kondensatorisolationssfilm ist.

### Beispiel 5

Dieses Beispiel wurde auf eine der bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung gerichtet, die höchst effektiv zur Verbesserung der Oberflächenqualität eines Kondensatorisolationssfilms ist, der eine hohe Dielektrizitätskonstante aufweist. Insbesondere wurde der in diesem Beispiel verwendete CVD-Prozeß bei niedrigeren Temperaturen als die Gasphasen-Zersetzungstemperatur von irgendwelchen der als die Rohmaterialien verwendeten Metallverbindungen ausgeführt. In diesem Beispiel wurde ein DRAM hergestellt, wie nachstehend unter Bezugnahme auf die Fig. 15(A) bis 15(F) beschrieben.

(1) Auf einem Einzelkristall-Siliziumsubstrat 401 vom p-Typ mit einem spezifischen Widerstand von  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  wurde ein thermischer Oxidfilm 402 gebildet, gefolgt von einem aufeinanderfolgenden Bilden einer aus einem Siliziumnitridfilm hergestellten Polierstoppschicht 403 und eines Siliziumoxidfilms 404 auf dem thermischen Oxidfilm 402 durch ein CVD-Verfahren. Dann wurde der Siliziumoxidfilm 404 durch die gewöhnliche Fotoätztechnik mit einem Muster versehen. Ferner wurde die Polierstoppschicht 403, der thermische Oxidfilm 402 und das Siliziumsubstrat 401 selektiv durch ein RIE-Verfahren unter Verwendung des Siliziumoxidmusters 404 als eine Maske selektiv geätzt, um so eine Ausnehmung zu bilden, die als ein Elementtrennungsbereich wirkt, wie in Fig. 15(A) gezeigt.

(2) Dann wurde ein Siliziumoxidfilm 405 auf der gesamten Oberfläche zum Füllen der Ausnehmung, die den Siliziumoxidfilm 405 bereitstellt, aufgebracht und das Siliziumoxidmuster 404 durch ein chemisch mechanisches Polierverfahren aufgebracht, um so die Polierstoppschicht 403 freizulegen und eine flache Oberfläche bereitzustellen, wie in Fig. 15(B) gezeigt. Wie in der Zeichnung dargestellt, wurde die Ausnehmung mit dem Siliziumoxidfilm 405 gefüllt, um so eine Elementisolation zu erreichen.

(3) In dem nächsten Schritt wurde die Polierstoppschicht 403 weggeätzt, gefolgt von einem weiteren Ätzen des thermischen Siliziumoxidfilms 402, beispielsweise mit Fluorwasserstoffsäure. Dann wurde eine thermische Oxidation auf den aktiven Bereich angewendet, um eine Gateoxidfilm 406 zu bilden, der aus einem dünnen thermischen Oxidfilm besteht. Ferner wurde auf der gesamten Oberfläche durch ein LPCVD-Verfahren eine polykristalline Silizium-(Poly-Si)-Schicht vom n-Typ aufgebracht, gefolgt von einer Strukturierung der Poly-(Si)-Schicht, um eine Gateelektrode 407 zu bilden.

Nach Bildung der Gateelektrode 407 wurde eine n-Typ-Verunreinigung in den Substratoberflächenbereich durch eine Ionenimplantation unter Verwendung der Gate-Elektrode 407 und des Isolationsbereiches 405 als eine Blockiermaske eingeführt, um dadurch mittels Selbstausrichtung Source-Drain-Bereich 408, 409 getrennt voneinander zu bilden, wie in Fig. 15(C) gezeigt.

(4) In dem nächsten Schritt wurde ein dicker CVD-Oxidfilm 410, der als ein dielektrischer Zwischenschichtfilm dient, auf der gesamten Oberfläche gebildet, gefolgt von einer Bildung eines Kontaktlochs durch den CVD-Oxidfilm 410 durch den PEP-Prozeß, so daß das Kontaktloch einen der Source-Drain-Bereiche (408, 409), d. h. einen Bereich 408 erreichte. Dann wurde ein Wolframsilizidfilm abgelagert und dann zur Bildung einer Bitleitung 411 strukturiert, die das Kontaktloch zu füllt, welches den Source-Drain-Bereich 408 freilegt. Ferner wurde ein CVD-Oxidfilm 413, der als ein Zwischenschichtisolationsfilm dient, auf der gesamten Oberfläche gebildet, gefolgt von der Bildung eines Kontaktlochs durch die CVD-Oxidfilme 413 und 410 durch den PEP-Prozeß, so daß das so gebildete Kontaktloch den Source-Drain-Bereich 409 erreicht. Noch weiter wurde ein Wolframfilm 412 in dem Kontaktloch durch ein selektives CVD-Verfahren vergraben, wie in Fig. 15(D) gezeigt.

(5) In dem nächsten Schritt wurde ein CVD-Oxidfilm 414 auf der gesamten Oberfläche gebildet, gefolgt von einer weiteren Bildung eines Siliziumnitridfilms 415 durch ein Plasma-CVD-Verfahren auf der gesamten Oberfläche des CVD-Oxidfilms 414. Dann wurden dieser CVD-Oxidfilm 414 und der Siliziumnitridfilm 415 selektiv durch ein PEP-Verfahren geätzt, bis der Wolframfilm 412 freigelegt war, wodurch eine Ausnehmung gebildet wurde, in der ein Kondensator gebildet werden soll, der in einem DRAM enthalten ist. Nach dem selektiven Ätzschritt wurde ein Wolframnitridfilm 416 und ein Platinfilm 417 nacheinander durch Aufstäubung auf der gesamten Oberfläche gebildet, gefolgt von einer selektiven Entfernung des Platinfilms 417 und des Wolframnitridfilms 416 durch ein chemisch-mechanisches Polierverfahren, wobei der Siliziumnitridfilm 415 als eine Polierstoppschicht verwendet wurde, mit dem Ergebnis, daß der Platinfilm 417 und der Wolframnitridfilm 416 nur innerhalb der Ausnehmung nicht entfernt zurückgelassen wurden, um so eine untere Elektrode des Kondensators zu bilden, wie in Fig. 15(E) gezeigt.

(6) Ferner wurde ein Strontiumtitanatfilm 418, der als ein Kondensatorisolationsfilm dient, durch ein CVD-Verfahren gebildet, gefolgt von einer Bildung eines Titannitridfilms 419 auf dem Strontiumtitanatfilm 418. Schließlich wurde der Titannitridfilm 419 mit einem Muster versehen, um eine Plattenelektrode 419 zu bilden, wie in Fig. 15(F) gezeigt.

Was an dem voranstehend beschriebenen Herstellungsprozeß wichtig ist, ist natürlich, wie der Strontiumtitanatfilm 418 gebildet wird. In diesem Beispiel wurde der Strontiumtitanatfilm 418 wie folgt gebildet.

Insbesondere wurden die Rohmaterialien von  $\text{Sr}(\text{DPM})_2$  und  $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ , die mit einem Argongas mit Blasen aufgeschäumt gehalten wurden, an die Reaktionskammer zugeführt. Als ein Oxidationsmittel wurde Sauerstoffgas verwendet. Die Rohmaterialien von

$\text{Sr}(\text{DPM})_2$  und  $\text{TiO}(\text{DPM})_2$  wurden innerhalb der Öfen auf 215°C bzw. 140°C gehalten. Die Flußrate war 325 sccm für das Trägergas aus Sr, 125 sccm für das Trägergas aus Ti und 50 sccm für das Sauerstoffgas, wobei die gesamte Gasflußrate 500 sccm betrug. Der Druck in dem Ablagerungsschritt betrug 10 Torr. Eine wie in Fig. 8 aufgebaut gezeigte Vorrichtung, die im Beispiel 1 verwendet wurde, wurde zum Bilden des Strontiumtitanatfilms 418 verwendet. Die Zuführungsrate von  $\text{Sr}(\text{DPM})_2$  betrug 0,5 mmol/m<sup>2</sup>. Unter den voranstehend angegebenen Filmherstellungsbedingungen betrug die Zersetzungstemperatur von  $\text{Sr}(\text{DPM})_2$  in einer Gasphase 440°C. Somit wurde die Ablagerungstemperatur auf 420°C eingestellt, was kleiner als die voranstehend angegebene Zersetzungstemperatur ist.

Der so aufgebrachte Strontiumtitanatfilm 418 wurde innerhalb eines Sauerstoffplasmas mit einer Temperatur von 400°C und einem Druck von 0,1 Torr getempert. Da der Film 418 bei einer relativ geringen Temperatur gebildet wurde, sei darauf hingewiesen, daß innerhalb des Films 418 Kohlenstoff unentfernt zurückblieb. Allerdings wurde der Restkohlenstoff durch die voranstehend erwähnte Temperungsbehandlung entfernt. Dann wurde der Strontiumtitanatfilm 418 durch ein bei 700°C angewendetes thermisches Schnelloxidationsverfahren für eine Minute kristallisiert, um so einen Kondensatorisolationsfilm zu erhalten, der aus einem höchstdielektrischen Dünnschicht mit einer guten Stufenabdeckung und einer hervorragenden Glätte der Oberfläche besteht. Die Oberflächenrauigkeit des Films 418 wurde mit einem AFM (Atomkraftmikroskop) ausgewertet, mit dem Ergebnis, daß der vertikale Abstand zwischen der oberen Seite des höchsten Vorsprungs und dem Boden der tiefsten Ausnehmung auf der Oberfläche des Films 418 nur 0,5 nm oder weniger betrug.

(7) Ferner wurde ein Passivierungsfilm gebildet und dann wurde, wie gemäß dem allgemeinen Prozeß einer Herstellung einer LSI, eine Verdrahtung gebildet, um so eine integrierte Schaltung herzustellen.

#### Beispiel 6

Dieses Beispiel ist auch auf eine Ausführungsform gerichtet, bei der CVD-Prozeß bei niedrigeren Temperaturen als die Zersetzungstemperatur in einer Gasphase von irgendwelchen der als die Rohmaterialien verwendeten Metallverbindungen ausgeführt wird, um einem Kondensatorisolationsfilm mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten zu ermöglichen, eine glatte Oberfläche aufzuweisen. Dieses Beispiel wird unter Bezugnahme auf die Fig. 16(A) und 16(B) beschrieben.

(1) Die in Fig. 15(D) gezeigte Struktur wurde durch die Schritte (1) bis (4) im Beispiel 5 erhalten. Dann wurde ein Rutheniumoxidfilm 501 mit einer Dicke von 1 µm auf dem CVD-Oxidfilm 413 mittels einer Aufstäubungstechnik aufgebracht, gefolgt von einer Ablagerung eines CVD-Oxidfilms 502 auf dem Rutheniumoxidfilm 501. Ferner wurde der CVD-Oxidfilm 502 strukturiert, gefolgt von einer Anwendung eines RIE-Verfahrens auf den Rutheniumoxidfilm 501, um eine anisotrope Ätzung mit dem als eine Maske verwendeten strukturierten CVD-Oxidfilm 510 zu erreichen. Als Ergebnis wurde der Rutheniumoxidfilm 501, der eine untere Elektrode eines DRAM-Kondensators bereitstellt, struktu-

riert, wie in Fig. 16(A) gezeigt.

(2) In dem nächsten Schritt wurde das CVD-Oxidfilmmuster 502 entfernt, gefolgt von einer Bildung eines aus Strontiumtitanat hergestellten Kondensatorisolationfilms 503 durch Anwendung einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Ferner wurde ein Wolframnitridfilm durch ein CVD-Verfahren aufgebracht und dann strukturiert, um eine aus dem Wolframnitridfilm gebildete Plattenelektrode 504 herzustellen, wie in Fig. 16(B) gezeigt.

Der Kondensatorisolationfilm 503 wurde wie folgt gebildet. In dem ersten Schritt wurden die Rohmaterialien aus  $\text{Sr}(\text{DPM})_2$  und  $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ , die jeweils auf 215°C und 140°C in den Öfen gehalten wurden, an eine CVD-Kammer eines Kaltwandtyps geliefert, während sie mit einem Argongas blasenförmig aufgeschäumt wurden. Ein  $\text{N}_2\text{O}$ -Gas wurde als ein Oxidationsmittel verwendet. Die Zuführungsbedingungen der Rohmaterialien und die verwendete Vorrichtung waren gleich zu denjenigen im Beispiel 5. Es sei darauf hingewiesen, daß die Zersetzungstemperatur von  $\text{Sr}(\text{DPM})_2$  in einer Gasphase 460°C betrug. Somit wurde die Zersetzungstemperatur auf 440°C eingestellt, was niedriger als die voranstehend angegebene Zersetzungstemperatur von 460°C ist, um so den Strontiumtitanatfilm 503 aufzubringen. Der so gebildete Film 503 wurde bei 600°C für 30 Minuten unter einer Sauerstoffatmosphäre getempert, um so den Film 503 zu kristallisieren. Als Ergebnis wurde ein Kondensatorisolationfilm erhalten, der aus einem höchstdielektrischen Dünnsfilm aus Strontiumtitanat hergestellt wurde und eine gute Stufenabdeckung und eine hervorragende Oberflächenglätte aufwies. Die Oberflächenrauigkeit des Films 503 wurde mit einem AFM ausgewertet, mit dem Ergebnis, daß der vertikale Abstand zwischen der Oberseite des höchsten Vorsprungs und dem Boden der tiefsten Ausnehmung auf der Oberfläche des Films 418 nur 0,2 nm oder weniger betrug.

(3) Ferner wurde ein Passivierungsfilm gebildet und dann wurde eine Verdrahtung gebildet, sowie dies gemäß dem allgemeinen Prozeß einer Herstellung einer LSI-Schaltung erforderlich ist, um eine integrierte Schaltung herzustellen.

#### Beispiel 7

Dieses Beispiel ist auf eine Ausführungsform gerichtet, bei der CVD-Prozeß unter den kinetisch begrenzten Bedingungen ausgeführt wird, um einen Kondensatorisolationfilm einer guten Perowskit-Kristallstruktur mit einer hohen Dielektrizitätskonstanten und einer guten Stufenabdeckung zu bilden. Insbesondere wird der CVD-Prozeß in diesem Beispiel so gesteuert, daß der molare Betrag des an die CVD-Kammer gelieferten Sr-Rohmaterials wenigstens 5 mal so hoch wie derjenige des Ti-Rohmaterials ist.

In diesem Beispiel wurde zur Bildung eines Strontiumtitanat-Dünnsfilms eine in Fig. 17 gezeigte CVD-Vorrichtung verwendet. Wie in der Zeichnung dargestellt, umfaßt die CVD-Vorrichtung ein Abgassystem 601, eine Reaktionskammer 602 und ein Gaszuführungssystem 603.  $\text{Sr}(\text{DPM})_2$  und  $\text{TiO}(\text{DPM})_2$  wurden für die Rohmaterialien verwendet. Ferner wurde ein Sauerstoffgas ( $\text{O}_2$ ) als ein Oxidationsmittel verwendet.

Die Rohmaterialien aus  $\text{Sr}(\text{DPM})_2$  und  $\text{TiO}(\text{DPM})_2$

wurden in Behältern 604 bzw. 605 aus rostfreiem Stahl aufgenommen. Diese Behälter 604 und 605 wurden in Öfen 606 bzw. 607 aufgenommen. Es war möglich, unabhängig die Temperatur dieser Öfen 606 und 607 zu steuern. Da die Rohmaterialbehälter in den Öfen untergebracht waren, war es möglich, sehr genau die Temperatur der Rohmaterialien zu steuern. Wie in der Zeichnung gezeigt, wurde Drucksteuerventile 608 und 609 an den Auslaßöffnungen der Rohmaterialbehälter 604 bzw. 605 angebracht, wobei ermöglicht wurde, den Druck innerhalb jedes Rohmaterialbehälters zu steuern. Das Rohmaterial wurde mit einem Argongas zum Zuführen des Rohmaterials an den Reaktionsbehälter mittels Blasenbildung aufgeschäumt.

Es sei darauf hingewiesen, daß ein Argongas in einer Reinigungseinrichtung 610 gereinigt wurde und dann durch Massenfluß-Steuereinrichtungen 611 und 612 in die Rohmaterialbehälter 604 und 605 geliefert wurden, um so eine Blasenbildung der Rohmaterialien innerhalb dieser Behälter 604 und 605 zu erreichen. Natürlich wurde die Flußrate des Argongases gesteuert, als das Argongas durch die Massenfluß-Steuereinrichtung 610 und 612 floß. Die verdampften Rohmaterialien wurden durch das Argongas so getragen, daß sie mit einem Sauerstoffgas  $\text{O}_2$  in der vorderen Stufe der Reaktionskammer 602 gemischt wurden und dann in die Reaktionskammer 602 durch eine Brausedüse 613 eintraten. Als eine CVD-Reaktion innerhalb der Reaktionskammer 602 auftrat, wurde ein Dünnsfilm aus Strontiumtitanat auf der Oberfläche eines Substrats gebildet, welches auf einem Aufnehmer 615 angeordnet war, der durch einen Erwärmer 614 auf einer vorgegebenen Temperatur gehalten wurde.

Um eine guten Stufenabdeckung zu erhalten und eine gute Perowskit-Kristallstruktur zu erreichen, wurde der CVD-Prozeß unter den nachstehend beschriebenen Bedingungen ausgeführt. Insbesondere wurden die Temperaturen  $\text{Sr}(\text{DPM})_2$  und  $\text{TiO}(\text{DPM})_2$  jeweils auf 215°C und 140°C gehalten. Ferner wurde der innere Druck der Rohmaterialbehälter 604 und 605, die diese Rohmaterialien aufnahmen, auf 100 Torr gehalten. Die Trägergasflußrate betrug 300 sccm für Sr und 35 sccm für Ti. Unter diesen Bedingungen wurde das Rohmaterial aus  $\text{Sr}(\text{DPM})_2$  an das Substrat bei einer Rate von 5 mmol/m<sup>2</sup> geliefert, wobei das andere Rohmaterial aus  $\text{TiO}(\text{DPM})_2$  an das Substrat bei einer Rate von 50 mmol/m<sup>2</sup> geliefert wurde. Ferner wurde zur Erzielung einer guten Stufenabdeckung ein CVD-Prozeß zum Bilden eines Strontiumtitanat-Dünnsfilms bei einer Ablagerungstemperatur von 420°C, einem Ablagerungsdruck von 10 Torr und einer Gesamtflußrate von 500 sccm ausgeführt, so daß die Filme aus Sr und Ti unter den kinetisch begrenzten Bedingungen gebildet würden.

Dann wurde der so gebildete Strontiumtitanat-Dünnsfilm bei einer Sauerstoffgasatmosphäre von 700°C getempert, um so den abgelagerten Film zu kristallisieren. Es wurde festgestellt, daß der sich ergebende Strontiumtitanat-Dünnsfilm eine gute Stufenabdeckung und eine gute Perowskit-Kristallstruktur aufwies. Als ferner die Dielektrizitätskonstante des Strontiumtitanat-Dünnsfilms unter Verwendung von oberen und unteren aus Platin bestehenden Elektroden gemessen wurde, wurde festgestellt, daß ein Probenfilm mit einer Dicke 50 nm eine Dielektrizitätskonstante so groß wie 200 aufwies und ein anderer Probenfilm mit einer Dicke 25 nm eine Dielektrizitätskonstante so hoch wie 170 aufwies.

Dieses Beispiel ist ebenfalls auf eine Ausführungsform gerichtet, die die Herstellung eines Kondensatorisolationfilms mit einer hohen dielektrischen Konstanten ermöglicht, wobei der Film eine gute Stufenabdeckung aufweist und eine gute Perowskit-Kristallstruktur, wie im Beispiel 7, beibehält.

In diesem Beispiel wurde eine in Fig. 18 gezeigte CVD-Vorrichtung zum Bilden eines Strontiumtitanatdünnsfilms verwendet. Wie in der Zeichnung gezeigt, umfaßt die CVD-Vorrichtung ein Entladungssystem 701, eine Reaktionskammer 702 und ein Flüssigkeitszuführungssystem 703. Die verwendeten Metallrohmaterialien waren  $\text{Sr}(\text{DPM})_2$  und  $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ . Ferner wurde als Oxidationsmittel  $\text{N}_2\text{O}$  verwendet.

Die Metallrohmaterialien aus  $\text{Sr}(\text{DPM})_2$  und  $\text{TiO}(\text{DPM})_2$  wurden in Tetrahydrofuran aufgelöst und in der Form von Lösungen jeweils in Rohmaterialbehältern 704 und 705 aus rostfreiem Stahl aufgenommen. Die Konzentration des Metallrohmaterials in der Lösung betrug 0,01 mol/l in jeder dieser zwei Lösungen. Die Oberflächen der Rohmateriallösungen in dem Rohmaterialbehälter 704 und 705 wurden mit einem Argongas verdichtet, um diese Lösungen zu veranlassen, durch Flußraten-Steuereinrichtungen 706 und 707 in einem auf 250°C gehaltenen Verdampfer 708 geleitet zu werden. Alle zu dem Verdampfer 708 führenden Rohrleitungen wurden auf Raumtemperatur gehalten.

Die in den Verdampfer 708 eingeleiteten Rohmateriallösungen wurden in dem Verdampfer verdampft und dann durch ein Argongas transferiert, um so in einer ersten Stufe der Reaktionskammer 702 mit  $\text{N}_2\text{O}$  gemischt zu werden. Ferner wird das gemischte Gas in die Reaktionskammer 702 durch eine Brausendüse 709 eingeleitet. Als in dem Reaktionsbehälter eine CVD-Reaktion stattfand, wurde ein Dünnsfilm aus Strontiumtitanat auf der Oberfläche eines Substrats gebildet, welches auf einem Aufnehmer 711 angeordnet war, welcher durch einen Erwärmer 710 auf einer vorgegebenen Temperatur gehalten wurde.

Um eine gute Stufenabdeckung zu erhalten und eine gute Perowskit-Kristallstruktur zu erreichen, wurde der CVD-Prozeß zum Bilden des Kondensatorisolationfilms wie folgt ausgeführt. Insbesondere wurden die Rohmateriallösungen von  $(\text{SrDPM})_2$  und  $\text{TiO}(\text{DPM})_2$  bei Flußraten von jeweils 0,05 sccm und 0,025 sccm zugeführt. Die Zuführungsdaten der Metallrohmaterialien an das Substrat unter den voranstehend gegebenen Flußraten betrugen 50 mmol/m<sup>2</sup> für  $\text{Sr}(\text{DPM})_2$  und 250 mmol/m<sup>2</sup> für  $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ . Ferner waren die Partialdrücke innerhalb der Reaktionskammer 0,1 Torr für  $\text{Sr}(\text{DPM})_2$  bzw. 0,5 Torr für  $\text{TiO}(\text{DPM})_2$ . Wie voranstehend beschrieben, ist es erforderlich, die Filmbildungsreaktionen vom Sr und Ti unter den kinetisch begrenzten Bedingungen auszuführen, um eine gute Stufenabdeckung zu erzielen. Um diese Bedingungen zu erfüllen, wurde der CVD-Prozeß zum Bilden des Strontiumtitanat-Dünnsfilms bei einer Ablagerungstemperatur von 450°C und einem Ablagerungsdruck von 50 Torr ausgeführt.

Dann wurde der so gebildete Strontiumtitanat-Dünnsfilm bei einer Sauerstoffgasatmosphäre von 700°C getempert, um den gebildeten Film zu kristallisieren. Es wurde festgestellt, daß der sich ergebende Strontiumtitanat-Dünnsfilm eine gute Stufenabdeckung und eine gute Perowskit-Kristallstruktur aufwies. Als ferner die Dielektrizitätskonstante des Strontiumtitanat-Dünnsfilms

unter Verwendung von oberen und unteren jeweils aus Platin hergestellten Elektroden gemessen wurde, wurde festgestellt, daß ein Probenfilm mit einer Dicke von 50 nm eine Dielektrizitätskonstante so hoch wie 200 aufwies, und es wurde festgestellt, daß ein anderer Probenfilm mit einer Dicke von 25 nm eine Dielektrizitätskonstante so hoch wie 170 aufwies. Diese Werte waren so hoch wie diejenigen, die durch das herkömmliche Sputterverfahren erreicht werden (K. Abe et al., J. Appl. Phys., 32, 4186 (1993)).

Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ist nicht auf die voranstehend beschriebenen Beispiele beschränkt. Es ist möglich, die Technik der vorliegenden Erfindung in vielerlei Weisen innerhalb des technischen Umfangs der vorliegenden Erfindung zu modifizieren. Beispielsweise wurde von den Erfindern experimentell bestätigt, daß als ein Trägergas für die Durchführung der in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung enthaltenen chemischen Aufdampfung auch ein Stickstoffgas ( $\text{N}_2$ ) oder ein Heliumgas (He) verwendet werden kann.

Ferner wurde in den voranstehend beschriebenen Beispielen DPM, d. h.  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2$  als der  $\beta$ -Diketon-Ligand der als die Rohmaterialien verwendeten Komplexverbindungen verwendet. Zusätzlich ist es auch möglich, für den  $\beta$ -Diketon-Liganden beispielsweise HFA, d. h.  $\text{C}_4\text{HF}_6\text{O}_2$  zu verwenden. Die Erfinder haben bestätigt, daß ein zufriedenstellendes Ergebnis erhalten werden kann, insoweit, als das eine  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindung aus Ba, Fr oder Ti als ein Rohmaterial verwendet wird.

Ferner kann ein Sauerstoffgas ( $\text{O}_2$ ), welches in den voranstehend beschriebenen Beispielen als ein Oxidationsmittel verwendet wird, durch Stickstoffoxide ( $\text{N}_x\text{O}_y$ ), beispielsweise  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$  sowie durch  $\text{O}_3\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$  oder  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  ersetzt werden kann. Ferner ist es möglich, diese Gase mit Plasma oder Licht vor einer Verwendung als ein Oxidationsmittel zu aktivieren. Die Erfinder haben festgestellt, daß ein zufriedenstellendes Ergebnis für den Fall erzielt werden kann, daß andere Gase als ein Sauerstoffgas verwendet wird.

Noch weiter waren jede der oberen und unteren Elektroden, die in dem Kondensator enthalten sind, der in den voranstehend beschriebenen Beispielen gebildet wurde, aus Platin hergestellt. Jedoch muß das Elektrodenmaterial nicht auf Platin beschränkt werden. Beispielsweise kann Platin durch ein anderes Metall, wie beispielsweise Ir, leitende Metalloxide, wie beispielsweise  $\text{PtO}_x$  und  $\text{IrO}_x$  und Metalloxide, beispielsweise  $\text{SrTiO}_3$  und  $\text{ITO}$  ersetzt werden, denen ermöglicht wird, durch Nd-Hinzufügung eine elektrische Leitfähigkeit aufzuweisen. Natürlich kann das Verfahren der vorliegenden Erfindung zur Herstellung von anderen Halbleitereinrichtungen als ein DRAM verwendet werden, obwohl eine Herstellung eines DRAMs in der voranstehenden Beschreibung beispielhaft dargestellt ist.

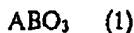
Wie voranstehend eingehend beschrieben, ermöglicht das Verfahren der vorliegenden Erfindung eine gleichmäßige Bildung eines dielektrischen Dünnsfilms auf einem Substrat mit einem abgestuften Abschnitt, wobei der dielektrische Dünnsfilm aus einer Verbindung besteht, die durch die allgemeine Formel  $\text{ABO}_3$  dargestellt wird, wobei "A" wenigstens ein Element ist, welches aus der Gruppe gewählt ist, die aus Ca, Ba, Sr, Pb und La besteht, und "B" ist wenigstens ein Element, welches aus der Gruppe gewählt ist, die aus Zr und Ti besteht. Dies ermöglicht die Verwendung eines dielektrischen Dünnsfilms aus beispielsweise  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  oder PZT,

die eine höhere dielektrische Konstante als diejenige des herkömmlichen Materials aus  $\text{SiO}_2$  oder  $\text{Si}_3\text{N}_4$  aufweisen, als einen Kondensatorisolationssfilm, der in einer Halbleitereinrichtung enthalten ist, beispielsweise in einem Kondensator einer komplexen dreidimensionalen Struktur oder einem Stapelkondensator enthalten ist. Daraus folgt, daß es möglich ist, eine Halbleitereinrichtung mit einem bemerkenswert höheren Integrationsgrad als in der Vergangenheit zu erhalten.

Zusätzliche Vorteile und Modifikationen ergeben sich dem Fachmann leicht. Deshalb ist die Erfindung in ihren breiteren Aspekten nicht auf die besonderen Einzelheiten und dargestellten Beispiele beschränkt, die hier gezeigt und beschrieben sind. Demzufolge können vielerlei Modifikationen ohne Abweichen von dem Grundgedanken oder dem Umfang des allgemeinen erfinderischen Prinzips, so wie es durch die beigefügten Ansprüche und deren Äquivalente definiert ist, abzuweichen.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Halbleitereinrichtung, umfassend den Schritt einer Bildung eines dielektrischen Dünnsfilms (308) auf einer Halbleiterschicht (301), wobei der dielektrische Dünnsfilm (308) aus einer Verbindung hergestellt ist, die durch die nachstehend angegebene allgemeine Formel (1) dargestellt ist:



wobei "A" wenigstens ein Element ist, welches aus der Gruppe gewählt ist, die aus Ca, Ba, Sr, Pb und La besteht, und "B" wenigstens ein Element ist, welches aus der Gruppe gewählt ist, die aus Zr und Ti besteht, dadurch gekennzeichnet, daß der dielektrische Dünnsfilm durch eine chemische Aufdampfung bei einem Druck von 400 Torr oder weniger und bei einer Temperatur von  $1000^\circ\text{C}$  oder weniger gebildet wird, unter Verwendung eines Rohmaterialgases, welches eine  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindung des Elementes (A), eine  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindung des Elementes (B) und ein Oxidationsmittel enthält.

2. Verfahren zur Herstellung einer Halbleitereinrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Aufdampfung unter den kinetisch begrenzten Bedingungen ausgeführt wird.

3. Verfahren zur Herstellung einer Halbleitereinrichtung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Aufdampfung bei niedrigeren Temperaturen als die thermische Zersetzungstemperatur irgendeiner Verbindung der  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindung des Elementes (A) und der  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindung des Elementes (B) ausgeführt wird.

4. Verfahren zur Herstellung einer Halbleitereinrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Aufdampfung unter der Bedingung ausgeführt wird, daß der Zuführungsbetrag der  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindung des Elementes (B) größer als der Zuführungsbetrag der  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindung des Elementes (A) ist, um so den dielektrischen Dünnsfilm zu bilden, bei dem das Elementverhältnis (A/A + B) im wesentlichen gleich zu einem stöchiometrischen Verhältnis von 0,5 ist.

5. Verfahren zur Herstellung einer Halbleiterein-

richtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Aufdampfung unter der Bedingung ausgeführt wird, daß der Zuführungsbetrag der  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindung des Elementes (B) wenigstens 5 mal so hoch im molaren Verhältnis wie der Zuführungsbetrag der  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindung des Elementes (A) ist.

6. Verfahren zur Herstellung einer Halbleitereinrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Aufdampfung unter der Bedingung ausgeführt wird, daß der Zuführungsbetrag der  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindung des Elementes (B) wenigstens 10 mal so groß im molaren Verhältnis wie der Zuführungsbetrag der  $\beta$ -Diketon-Komplexverbindung des Elementes (A) ist.

7. Verfahren zum Herstellen einer Halbleitereinrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die von der allgemeinen Formel (1) dargestellte Verbindung  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) ist.

8. Verfahren zur Herstellung einer Halbleitereinrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der  $\beta$ -Diketon-Ligand der Komplexverbindung Dipivaloylmethan (DPM;  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ) ist.

9. Verfahren zur Herstellung einer Halbleitereinrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel Sauerstoffmoleküle oder  $\text{N}_2\text{O}$  enthält.

Hierzu 7 Seite(n) Zeichnungen

FIG. 1

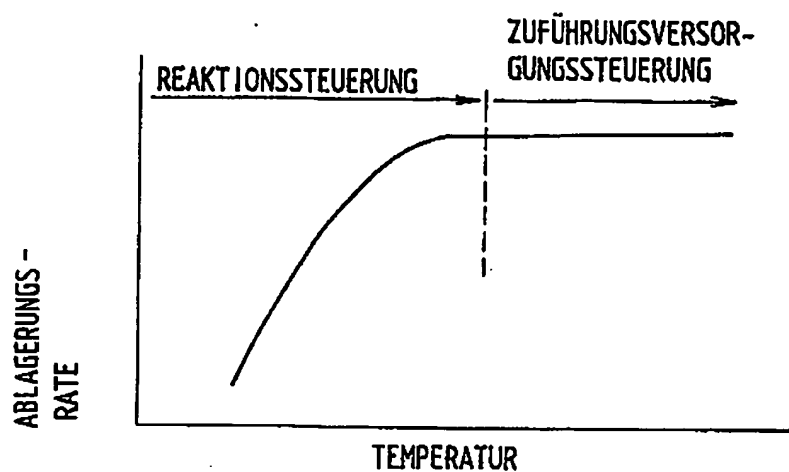


FIG. 2

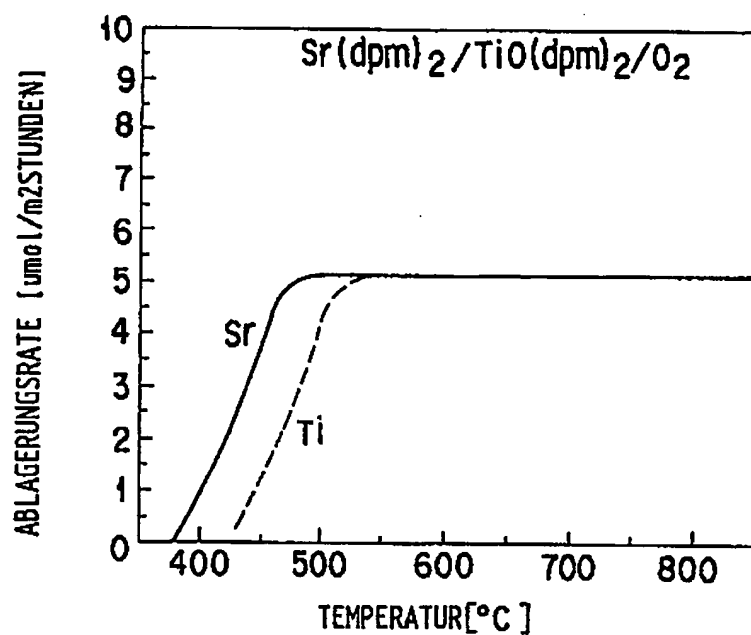
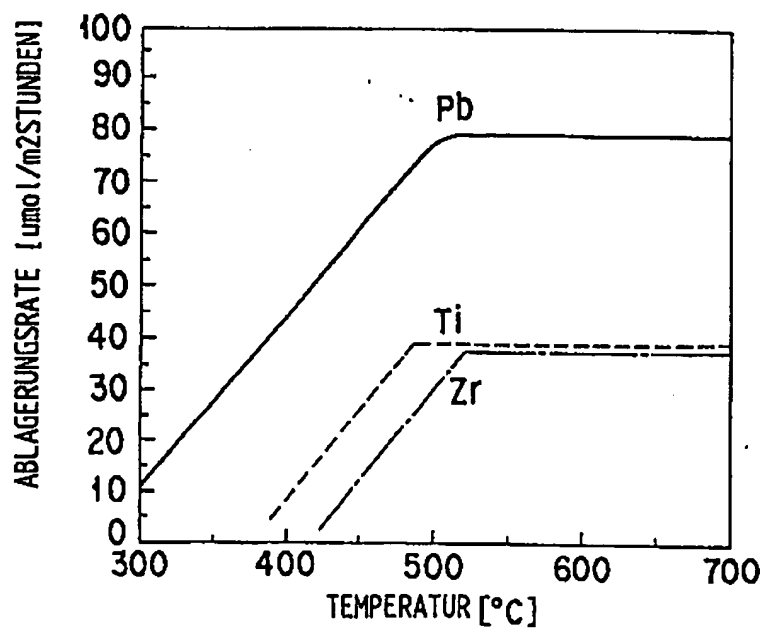


FIG. 3





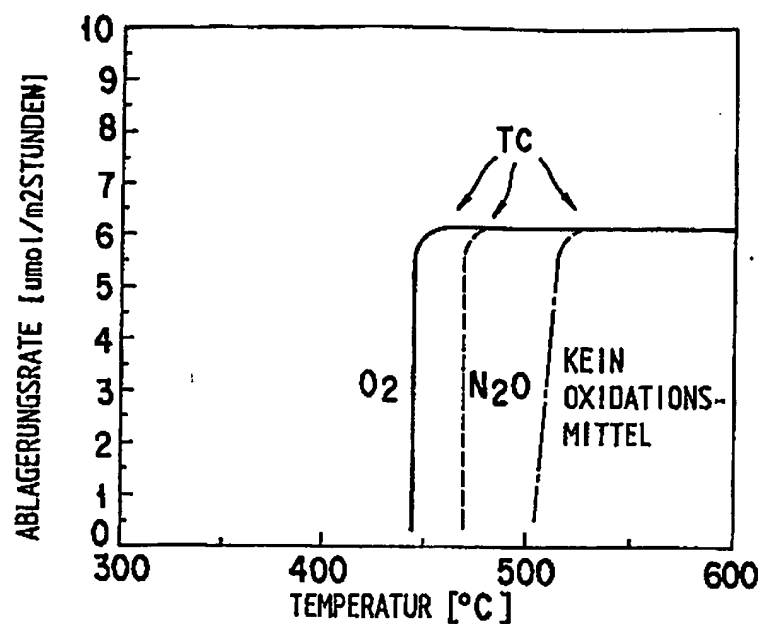


FIG. 4

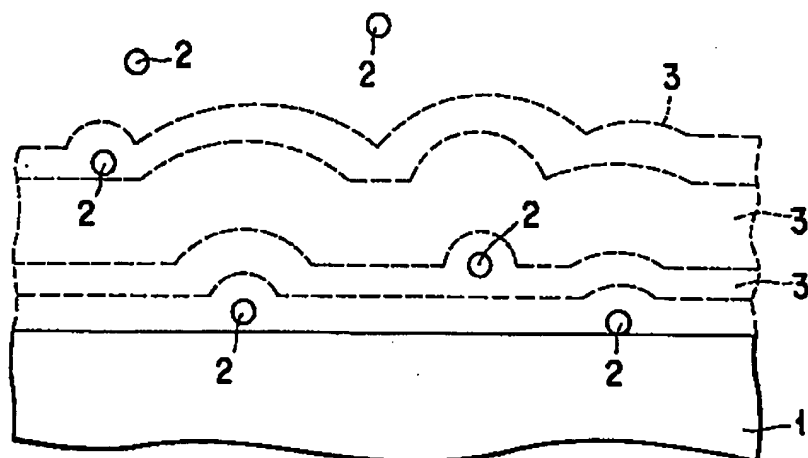


FIG. 5

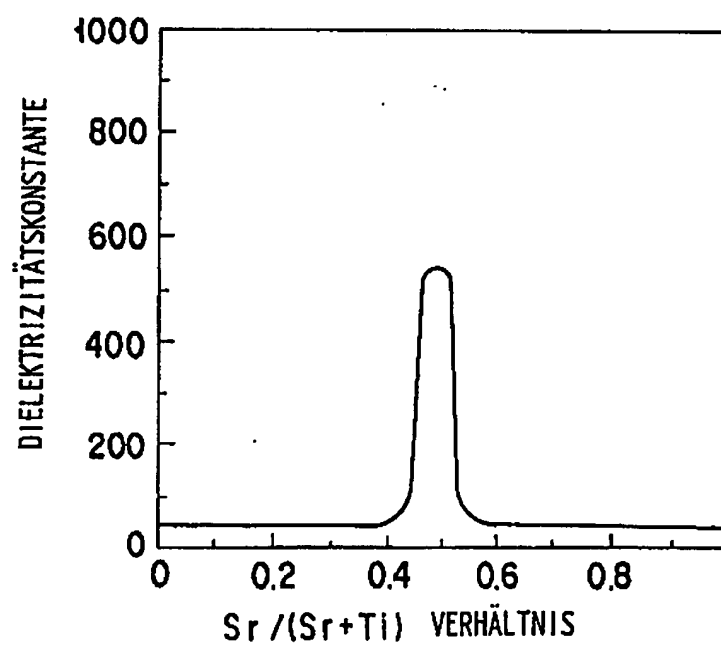


FIG. 6

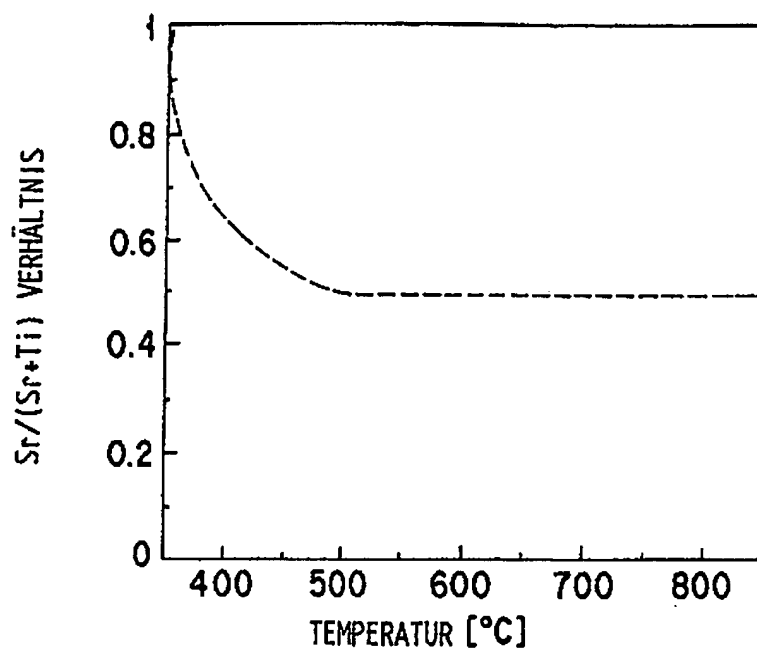


FIG. 7

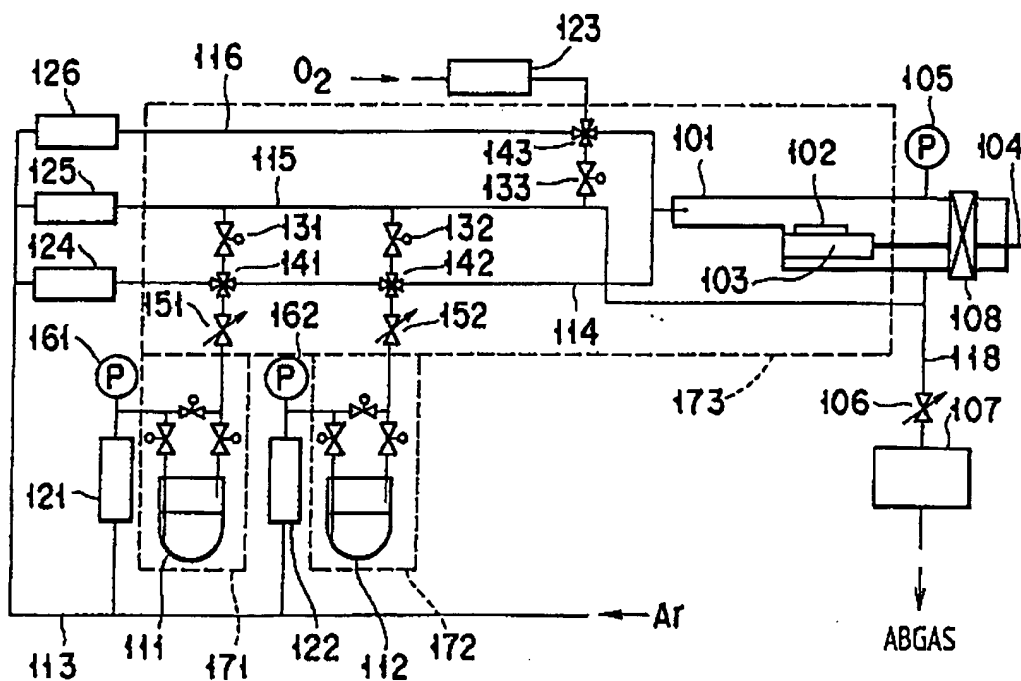


FIG. 8

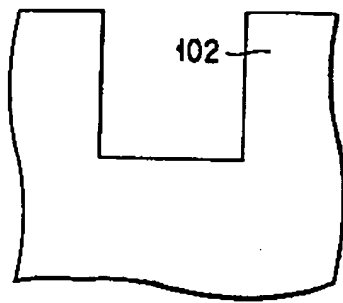


FIG. 9

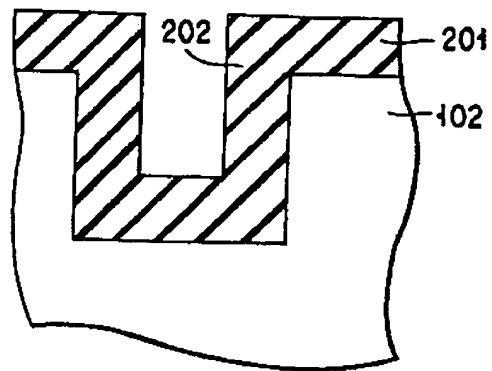


FIG. 10

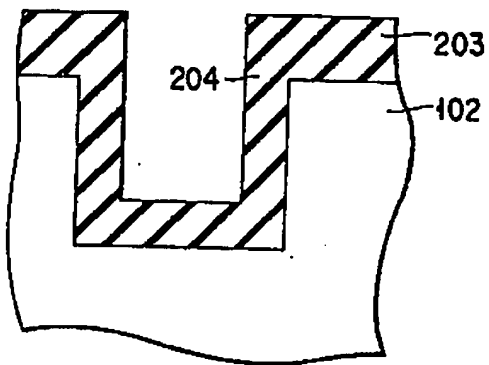


FIG. 11

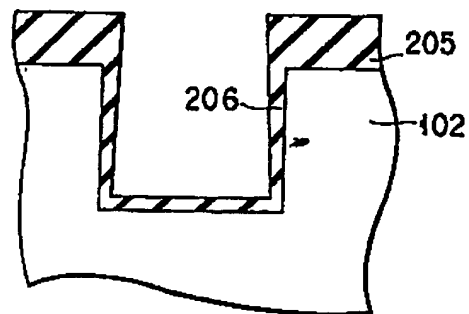


FIG. 12

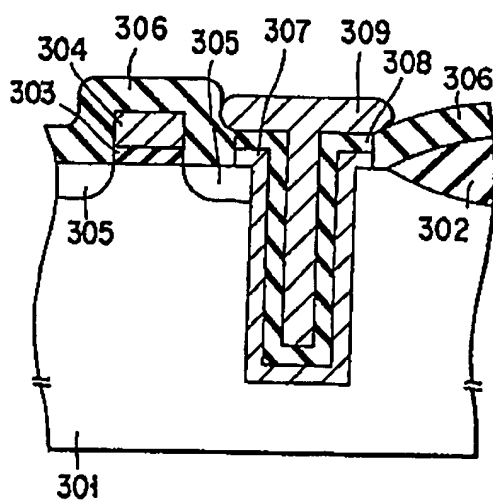


FIG. 13

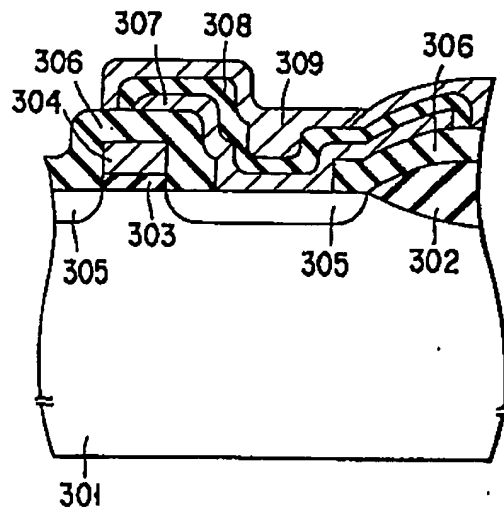


FIG. 14

FIG. 15A

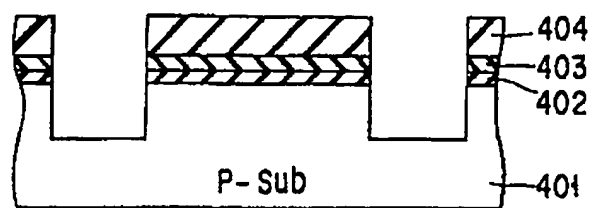


FIG. 15B

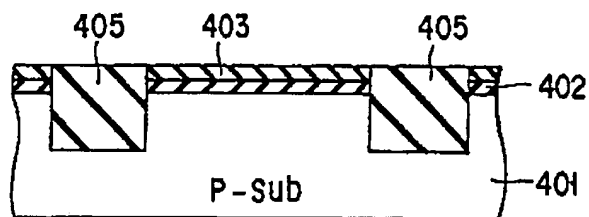


FIG. 15C

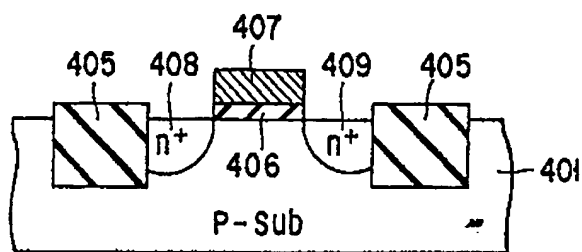


FIG. 15D

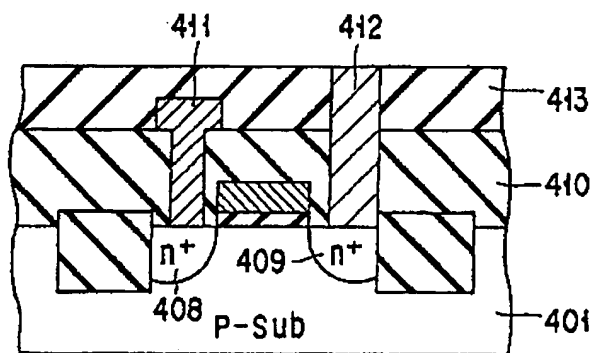


FIG. 15E

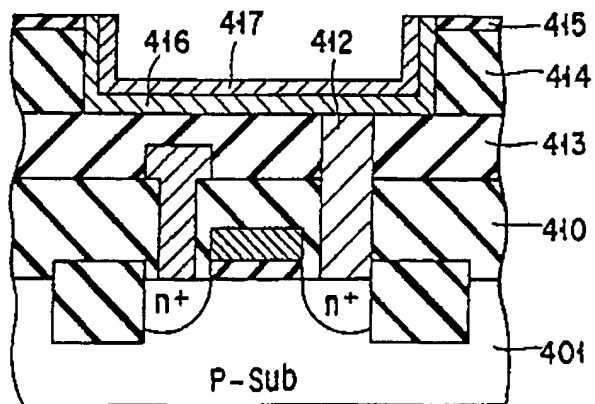


FIG. 15F

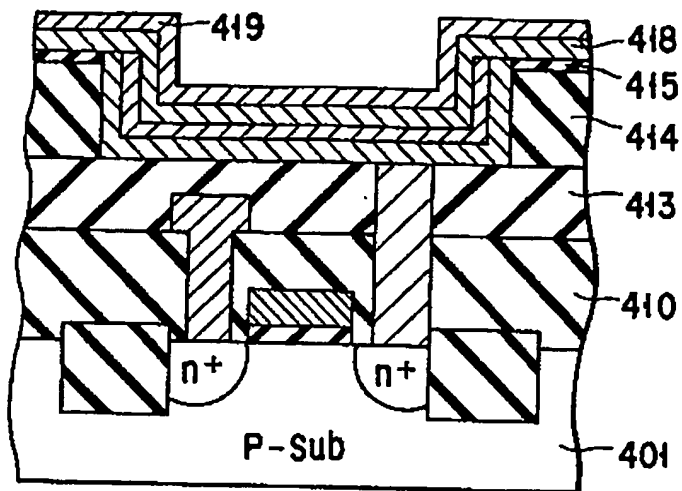


FIG. 16A

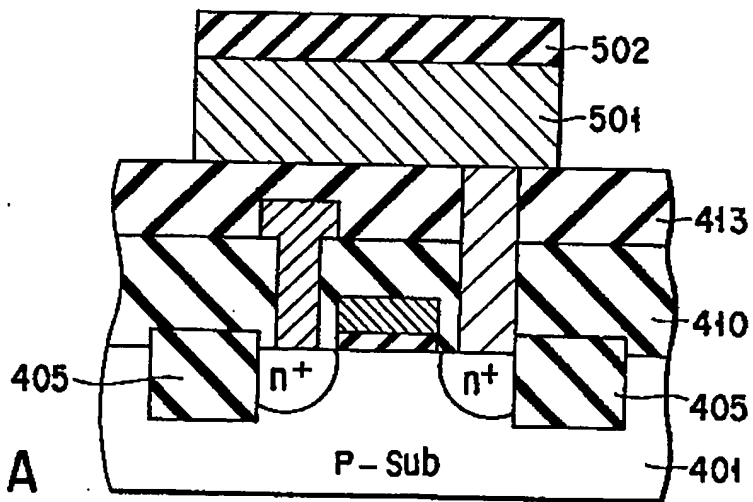
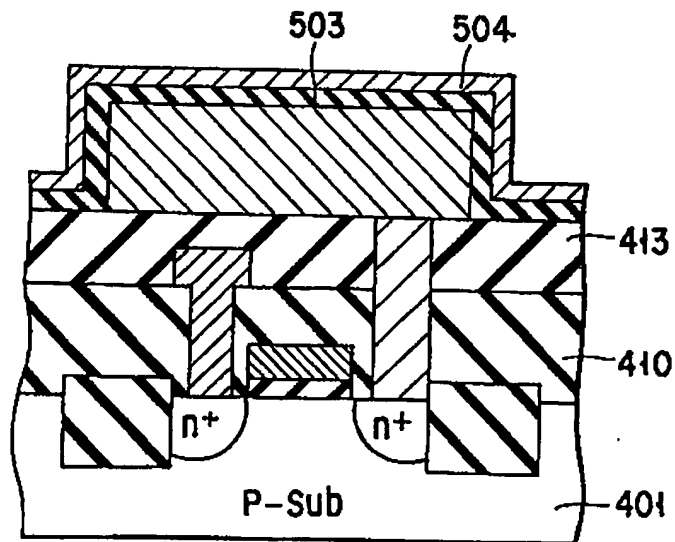


FIG. 16B



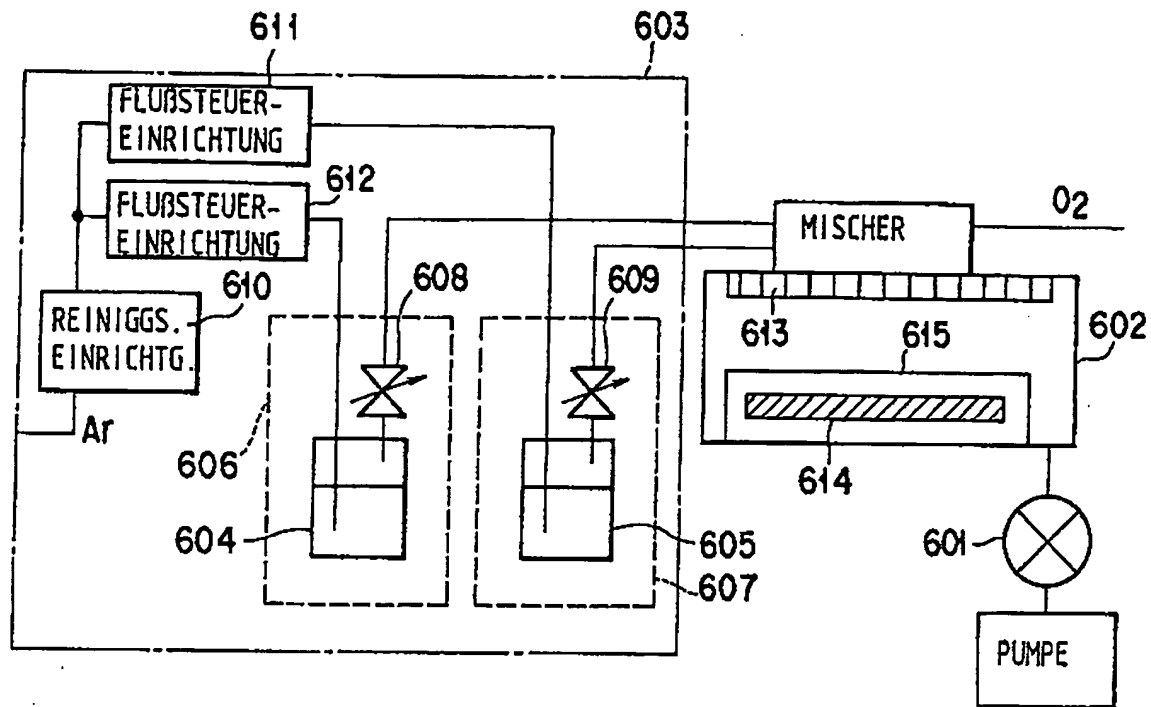


FIG. 17

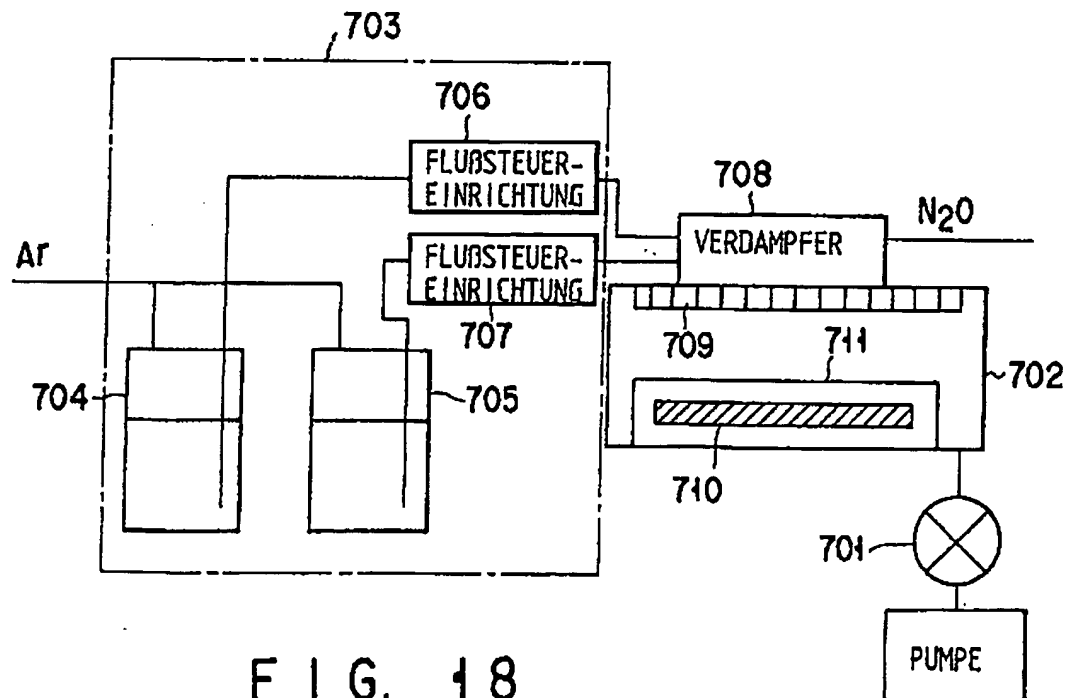


FIG. 18



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.